

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM
SIR W. H. BRAGG-LONDON
W. L. BRAGG-MANCHESTER
G. FRIEDEL†-STRASSBURG
V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN
K. HONDA-SENDAI
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD
ST. KREUTZ-KRAKAU
SIR H. A. MIERS-LONDON
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK
F. ZAMBONINI†-NEAPEL

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 89

1934

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H. / LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT
CORPORATION

JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

Berkeley Square House, London, W. 1

Inhaltsverzeichnis des 89. Bandes.

Heft 1. (Ausgegeben im August 1934.)

	Seite
<i>R. Weil</i> (Strasbourg), Georges Friedel (1865—1933)	1
<i>Robert B. Corey</i> (New York), The Crystal Structure of Tetramethyl Ammonium Fluosilicate. (With 4 figures)	10
<i>Georg Kalb</i> (Köln), Zur Kristallmorphologie des Vesuvian. (Mit 6 Textfiguren)	18
<i>H. Brasseur et J. Piérard</i> (Liège), Application de la méthode des cannelures à la mesure du retard d'une lame cristalline dont la biréfringence présente une dispersion. (Avec une figure)	24
<i>C. Hermann</i> (Stuttgart), Tensoren und Kristallsymmetrie	32
<i>E. Leisen</i> (Münster), Beitrag zur Kenntnis der Dispersion der Kalknatronfeldspäte. (Mit 18 Textfiguren)	49

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>G. Aminoff und B. Broomé</i> (Stockholm), Über Elektronenphotogramme von Graphit. (Mit 5 Figuren)	80
<i>Werner Nowacki</i> (Zürich), Übersicht über neue Strukturbestimmungen von Verbindungen AB_3	85
<i>Arne Ölander</i> (Stockholm), Kristallstruktur der Thallium-Wismut-Legierungen	89
<i>Gunnar Hägg</i> (Stockholm), Pulverphotogramme eines neuen Eisencarbides .	92
<i>Bücherbesprechungen</i>	95

Heft 2. (Ausgegeben im Oktober 1934.)

<i>Bruno Sander</i> (Innsbruck), Typisierung von deformierten Tonschiefern mit optischen und röntgenoptischen Mitteln. (Mit 14 Textfiguren)	97
<i>M. Berek</i> (Wetzlar), Die Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht. (Mit 6 Textfiguren)	125
<i>M. Berek</i> (Wetzlar), Theorie der Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht	144
<i>W. S. Wesselowski und K. W. Wassiliew</i> , Röntgenographische Untersuchung der dispersen Strukturen verschiedener Graphitarten. (Mit 5 Textfiguren)	156
<i>David Harker</i> (Pasadena), The Crystal Structure of the Mineral Tetradymite, Bi_2Te_2S . (With 2 figures)	175

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>Franklin Offner</i> (Pasadena), A Redetermination of the Parameter for Hauerite, MnS_2 . (With 3 figures.)	182
<i>W. Ehrenberg</i> (London), Atomfaktorbestimmung an metallischem Beryllium	185
<i>Fritz Laves</i> (Göttingen), Über eine Mangan-Silicium-Legierung vom Wolfram-Typ (A2-Typ)	189
<i>M. Y. Colby and J. P. Harper</i> (Texas), A Note on the Density and Crystal Structure of Sodium Carbonate Monohydrate, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$	191
<i>Bücherbesprechungen</i>	192

Heft 3/4. (Ausgegeben im Oktober 1934.)

<i>P. Niggli</i> (Zürich), Ideal- und Realkristall	193
<i>M. J. Buerger</i> , (Cambridge), The Lineage Structure of Crystals (With 21 figures)	195

<i>Harold E. Buckley</i> (Manchester), On the Mosaic Structure in Crystals (With 8 figures)	221
<i>M. J. Buerger</i> (Cambridge), The Nonexistence of a Regular Secondary Structure in Crystals. (With 6 figures)	242
<i>D. Balarew</i> (Sofia), Die innere Adsorption in Salzkristallen. (Mit 8 Textfiguren)	268
<i>A. H. Jay</i> (Manchester), The Thermal Expansion of Silver, Quartz and Bismuth by X-ray Measurements. (With 3 figures)	282
<i>Wolfgang F. Berg</i> (Manchester), About the History of Load of deformed Crystals. (With 5 figures)	286
<i>R. W. James</i> (Manchester), The Intensities of X-ray Spectra and the Imperfections of Crystals. (With one figure)	295
<i>Alexander Goetz</i> (Pasadena), Gruppen-Phänomene in Metallkristallen	310
<i>E. Orowan</i> (z. Z. Budapest), Die mechanischen Festigkeitseigenschaften und die Realstruktur der Kristalle	327
<i>M. Renninger</i> (Stuttgart), Studien über die Röntgenreflexion an Steinsalz und den Realbau von Steinsalz (Mit 8 Textfiguren)	344
<i>G. I. Taylor</i> (Cambridge, England), A Theory of the Plasticity of Crystals (With 2 figures)	375
<i>Adolf Smekal</i> (Halle), Zur Theorie der Realkristalle	386
<i>Georg Kalb</i> (Köln), Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Bestimmung der Symmetrie und Formenentwicklung der Kristallarten. (Mit 10 Textfiguren)	400

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:

<i>Harold E. Buckley</i> (Manchester), New Evidence, Setting an Upper Limit of 500 Å. U., or Less, to Dimensions of Mosaic Blocks (if any) in a Crystal. (With 3 figures)	410
<i>L. Tokody</i> (Budapest), Berichtigung zu meiner Mitteilung „Über Hessit“	416

Heft 5. (Ausgegeben im November 1934.)

<i>B. Goßner</i> und <i>H. Neff</i> (München), Über die Kristalle von Chlor-, Brom- und Jodhydraten des Methylephedrins. Ein Beitrag zur Kenntnis der kristallographischen Beziehungen zwischen <i>d,l</i> -Verbindungen und ihren Komponenten. (Mit 2 Textfiguren)	417
<i>Sterling B. Hendricks</i> (Washington), Cholesteryl Salicylate. (With 3 figures)	427
<i>L. O. Brockway</i> (Pasadena), The Crystal Structure of Stannite, Cu_2FeSnS_4 . (With 2 figures)	434
<i>W. H. Zachariasen</i> (Chicago), The Crystal Lattice of Oxalic Acid Dihydrate $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ and the Structure of the Oxalate Radical. (With 2 figures)	442
<i>H. Brækken</i> (Trondheim) und <i>W. Scholten</i> (Amsterdam), Die Kristallstruktur des Quecksilberchlorids $HgCl_2$. (Mit 5 Textfiguren)	448
<i>G. E. Ziegler</i> (Chicago), The Crystal Structure of Lithium Sulphate Monohydrate, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. (With 2 figures)	456
<i>Ralph W. G. Wyckoff</i> and <i>Robert B. Corey</i> (New York), Spectrometric Measurements on Hexamethylene Tetramine and Urea. (With 1 figure)	462
<i>Robert B. Corey</i> and <i>Ralph W. G. Wyckoff</i> (New York), The Crystal Structure of Dimethyl Ammonium Chlorostannate. (With 4 figures)	469
<i>Gustav E. R. Schulze</i> (Göttingen), Kristallform und Raumgitter von ZrF_4 und HfF_4	477

<i>B. E. Warren and C. F. Hill</i> (Cambridge, Mass.), The Structure of Vitreous BeF_2 . (With 3 figures)	481
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>M. Straumanis</i> (Riga), Wachsende Magnesiumkristalle. (Mit 12 Textfiguren)	487
<i>W. S. Wesselowski und K. W. Wassiliew</i> (Moskau), Zwillingbildungen bei Graphitkristallen. (Mit 4 Textfiguren)	494
<i>Heinz Meixner</i> (Graz), Kristallographische Notiz zum Pinoresinol ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$). (Mit 2 Textfiguren)	496
<i>G. Bruni e A. Ferrari</i> (Milano), Isomorfismo fra composti di elementi a valenza diversa. (Con 4 figure)	499
<i>A. Neuhaus</i> (Breslau), Kristallographische und refraktometrische Untersuchungen am α -Follikelhormon. (Mit 2 Textfiguren)	505
<i>Adolf Pabst</i> (Berkeley), The Crystal Structure of Sulphohalite. (With 1 figure)	514
<i>J. Monteath Robertson</i> (London), The Space Group of Resorcinol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. .	518
<i>Lianghan Choŭ</i> (Mukden), Kristallographische Untersuchungen an <i>N</i> -Äthern von Oxyketoximen. (Mit 3 Textfiguren)	519
<i>Gabriel Vavrinecz</i> (Kaposvár, Ungarn), Chemische Zusammensetzung einiger ungarischer Cerussite	521
<i>H. Ekstein und W. Fahrenhorst</i> , Eine einfache Bestimmung der räumlichen Orientierung von Kristallen. (Mit 3 Textfiguren)	525
<i>Robert B. Corey und K. Pestrecov</i> (New York), The Space Group of Silver Nitrate Diammoniate $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$	528
Heft 6. (Ausgegeben im Dezember 1934.)	
<i>W. H. Zachariasen</i> (Chicago), The Atomic Arrangement in Potassium Trithionate Crystals $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ and the Structure of the Trithionate Radical (S_3O_6) ⁻² . (With 2 figures)	529
<i>K. S. Krishnan und P. K. Seshan</i> (Calcutta), Orientations of Impurity Molecules Included in Crystals. (With one figures)	538
<i>H. Tertsch</i> (Wien), Über Schleifhärtenanisotropie. (Mit 2 Textfiguren) . .	541
<i>W. Borchert und J. Ehlers</i> (Kiel), Anwendung der J. Leonhardtschen Methode zur Orientierung von Lauediagrammen bei unbekannter Kristallage auf die Untersuchung der Phosphornickeleisen-Einlagerung im Kamazit. (Mit 4 Textzeilen)	553
<i>L. Vegard und Arne Kloster</i> (Oslo), Gold-Kupferlegierungen, insbesondere bei hohen Temperaturen. (Mit 9 Textfiguren)	560
<i>E. Bachmetew</i> (Moskau), Röntgenographische Bestimmung der FeAl_3 -Struktur. (Mit 4 Textfiguren)	575
<i>W. F. Berg</i> (Manchester), Laue Diagrams of Deformed Crystals. (With 5 figures)	587
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>H. Tertsch</i> (Wien), Zur Trachtmessung an Kristallbildern. (Mit 5 Textfiguren)	594
<i>N. J. Seljakow und E. I. Sows</i> (Leningrad), Ein graphisches Indizierungsverfahren von Drehkristallaufnahmen. (Mit 3 Textfiguren)	601
<i>Ernst Alexander</i> (Jerusalem), Bemerkung zur Systematik der eindimensionalen Raumgruppen	606
<i>Bücherbesprechungen</i>	608
<i>Autorenregister zu Band 89</i>	609
<i>Sachregister zu Band 89</i>	610

Georges Friedel (1865–1933).

Georges Friedel, fils du célèbre chimiste Charles Friedel, naquit à Mulhouse, le 19 juillet 1865. Il fit ses études à Paris, fut élève de l'Ecole Polytechnique, puis de l'Ecole des Mines (où son père était conservateur des collections de minéralogie). Il y fut le disciple de Mallard, dont l'influence sur sa carrière fut aussi décisive que celle de Sénarmont et de Würtz pour son père. Ingénieur au Corps des Mines, il fut bientôt nommé professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, où enseignait Termier, le célèbre géologue. Friedel et Termier devaient collaborer à plusieurs reprises à des études tectoniques sur la région stéphanoise et le bassin houiller du Gard. D'abord chargé de divers enseignements, Friedel ne tarda pas à se spécialiser dans la géologie et la minéralogie. En 1907, il était nommé ingénieur en chef des mines et directeur de l'Ecole.

En 1919, son ardent amour pour l'Alsace lui commanda de quitter Saint-Etienne pour Strasbourg où il prit la direction de l'Institut des Sciences Géologiques de l'Université avec l'enseignement de la cristallographie et de la minéralogie. Sans quitter ce poste, il fut en 1922 promu au grade d'Inspecteur Général des Mines. Ayant pris sa retraite en 1930, il continua, bien que déjà gravement frappé par la maladie, à travailler et à s'intéresser à toutes les questions d'ordre minéralogique. Il s'est éteint le 11 décembre 1933 à Strasbourg, peu de temps après avoir publié son dernier mémoire.

Elu correspondant de l'Académie des Sciences en 1917, il fut lors de son arrivée à Strasbourg, proclamé Docteur Honoris Causa de l'Université de Lausanne. Il fut aussi membre honoraire de l'American Mineralogical Society. Il faisait partie du Comité de Rédaction de la *Zeitschrift für Kristallographie*.

Pendant 43 ans, en dépit des tâches administratives et des diverses occupations — études de questions minières, missions géologiques et autres —, qu'il devait à sa situation dans le Corps des Mines, Friedel ne cessa de consacrer le meilleur de son activité à la Science.

Nous allons résumer son œuvre en la classant sous les rubriques suivantes: 1° Synthèses minérales; 2° Recherches sur les zéolites; 3° Travaux minéralogiques divers; 4° Etudes de cristallographie géométrique et physique; 5° Corps mésomorphes. Il faudrait y ajouter les

travaux géologiques dont nous ne parlerons pas ici. L'ensemble comprend environ 150 notes, traités et publications diverses¹⁾.

1° Synthèses Minérales. Encore élève à l'Ecole des Mines de Paris Friedel entreprit avec son père une série d'essais par voie humide à chaud sous haute pression, dans le but de reproduire les minéraux métamorphiques de la Somma.

Nous ne détaillerons pas les résultats obtenus²⁾ qui montraient entre autres que ces minéraux pouvaient, par l'intervention des solutions alcalines, se former à des températures beaucoup plus basses que les synthèses réalisées jusqu'alors ne permettaient de le penser et qui jetaient ainsi un jour nouveau sur les phénomènes de pneumatolyse.

Dans ces essais, une néphéline essentiellement sodique avait été obtenue très facilement. Plus tard (1912), Friedel parvint à reproduire une néphéline exclusivement potassique (Kaliophilite), ce qui lui permit de démontrer l'identité des formes de la Kaliophilite et de la néphéline ordinaire et d'expliquer le mélange isomorphe naturel, et aussi la prédominance du composé sodique qui se forme dès que de la soude se trouve en présence de la potasse. Friedel montra que, d'une façon générale, chaque variété de mica est attaquée avec énergie par les alcalis qu'elle ne contient pas, beaucoup moins par celui qui domine dans sa constitution. A partir de la lépidolite, il réalisa un silicate de lithium, SiO_3Li_2 , homéomorphe de la phénacite, qu'il reproduisit aussi pour la première fois par voie humide. Par voie sèche, il obtint des cristaux mixtes de ces deux substances (1901). En faisant agir une solution de soude diluée sur l'alumine précipitée au dessus de 500° , il réalisa le corindon en rhomboèdres aplatis suivant la base, parfois en isocéloèdres (2243) mesurables. A plus basse température, c'est le diaspoire qui se forme. Par le même procédé, il obtint l'oligiste en lamelles (la réaction classique de Gay-Lussac se fait en milieu acide) et la brucite, déjà produite en solution concentrée par de Schulten.

Avec Grandjean, il transforma le diopside du Zillertal en une chlorite voisine de la pennine, par action d'une solution de soude caustique, vers 550° . Cette expérience de formation de chlorite à haute température peut servir à étayer les notions d'autopneumatolyse.

2° Zéolites. Au cours de ses recherches de synthèse, Friedel observa que les solutions de soude très concentrées, en agissant sur le mica, donnent naissance à un silicate hydraté perdant son eau à la façon des zéolites. Ceci l'engagea à reprendre les études faites sur ces minéraux, en se plaçant dans des conditions d'équilibre précises (1896—1899). Il constata que, à une température déterminée, s'établit un équilibre; la tension de dissociation de l'ancime dépend non seulement de la température, mais aussi de la proportion d'eau restante et tend à se mettre en équilibre avec la tension de la vapeur d'eau dans l'air. Il vérifia le fait sur d'autres zéolites et montra qu'il s'agissait de systèmes bivariants homogènes, la seule façon correcte d'opérer étant d'étudier le départ de l'eau dans une atmosphère saturée. Toute l'eau est mobile et peut être perdue et reprise sans modification des propriétés

1) Pour la bibliographie des travaux de Friedel, nous renvoyons à l'article que publiera M. F. Grandjean dans le Bl. Soc. Fr. Min.

2) Sur ces travaux, voir la conférence de M. A. Lacroix, à la Société Chimique de France, 1932.

du cristal, excepté la biréfringence: le réseau n'est pas détruit. A chaque température, la tension sous laquelle l'échange avec le milieu ambiant est réversible, dépend de la proportion d'eau déjà éliminée. La courbe de déshydratation est parfaitement continue, avec généralement un point d'inflexion; celle de la variation de la biréfringence a la même allure.

Mallard avait assimilé les zéolites à des éponges gorgées d'eau; Friedel montra que cette eau pouvait être remplacée par l'air, l'ammoniaque, l'acétone, etc. Grandjean plus tard substitua à l'eau des molécules lourdes comme celles d'iode, de mercure, de calomel, avec production de forte biréfringence et de polychroïsme. Les recherches récentes de Wyart ont permis de préciser les énoncés de Friedel en ce qui concerne la position des molécules d'eau dans la maille, position définie mais troublée par l'agitation thermique. La contraction accompagnant le départ de l'eau, admise par Friedel, ne se manifeste pas aux rayons X.

Au cours de ces travaux, Friedel eut l'occasion de montrer que la biréfringence de l'analcime n'était pas provoquée par le départ de l'eau; l'analcime saturée d'eau est un édifice mimétique comme la leucite.

3° Travaux minéralogiques divers. Parmi les publications minéralogiques de Friedel est à mentionner son étude de la mélanophlogite qu'il fit sur des cristaux rapportés par lui-même de la Solfare Giona, près Raccalmuto; il en précisa la nature chimique et la structure mimétique. Il découvrit une variété hexagonale de cette substance. C'est en cherchant à évaluer la biréfringence de la mélanophlogite, que Friedel fut conduit à imaginer la mesure des faibles biréfringences par la méthode du quart d'onde.

Comme minéraux non encore signalés en France, il découvrit la termiériste (halloysite) et la lassallite (palygorskite), le rutile stannifère (avec Grandjean), la dumortière, la stannine et l'iodargyrite. Le premier il signala l'abondance de l'anatase en cristaux très petits dans les granites et les schistes chloritisés, où elle est formée à partir des micas titanifères.

4° Travaux de Cristallographie géométrique. Si Friedel fut conduit à étudier les zéolites par un silicate de synthèse, deux produits également obtenus dans le „tube“¹⁾ ont joué un rôle important dans son œuvre de cristallographe. Le premier de ces corps, un chloroaluminate de calcium hydraté, lui permit des observations sur les groupements internes de cette substance, ses macles mécaniques et son polymorphisme (l'étude en a été complétée par Mügge). Ce corps est ternaire au dessus de 36°; à froid il est clinorhombique et présente des macles; si les plages macleées sont suffisamment fines et nombreuses, l'apparence est presque ternaire: c'est là un exemple de ce qu'il a appelé le pseudoparamorphisme. L'autre corps, un aluminate de calcium hydraté, forme des groupements étoilés de 12 cristaux orthorhombiques et le groupement a une symétrie cubique. Mais ici les cristaux n'ont jamais été cubiques.

Friedel a continué l'œuvre de son maître Mallard; dans une série de travaux remarquables, à partir de 1904, il étendit considérablement les théories de Bravais et de Mallard. Il a été guidé par la notion de périodicité: «le réseau est l'expression de la périodicité cristalline»; et l'on peut dire que ses travaux avaient mis cette notion hors de doute, lorsque Laue vint en apporter la preuve expérimentale irréfutable.

1) Friedel déclarait que le tube à synthèses est «un véritable filon».

La position de macle est une position d'équilibre de la matière cristalline, au même titre que celle du cristal homogène, aussi bien les macles formées lors de la croissance que les macles mécaniques: « Macle et cristal homogène ne sont pas deux édifices construits suivant des principes différents ». « Pour qu'un édifice cristallin soit stable, il n'est pas indispensable que tous les points du motif (« basis » d'Ewald) soient répartis périodiquement, il suffit que certains points spéciaux du motif soient répartis périodiquement dans toute la masse (sous réserve de la possibilité de petites déviations); les autres peuvent occuper, par rapport à ces points, plusieurs positions compatibles avec cette condition ». Il s'ensuit que la maille commune à deux ou plusieurs cristaux maclés est nécessairement une maille du cristal homogène, soit la plus petite période (macles par mériédrie), soit un multiple simple (macles par mériédrie réticulaire). Cette maille doit posséder des éléments de symétrie ou de pseudosymétrie (macle par pseudomériédrie et macles par pseudomériédrie réticulaire) qui n'appartiennent pas au motif.

Toute macle peut donc s'expliquer par une opération de symétrie du réseau: rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour d'un axe qui est toujours une rangée, symétrie par rapport à un plan qui est toujours un plan réticulaire, inversion par rapport à un centre.

La simple connaissance géométrique du réseau, complétée par les notions d'indice de macle (rapport du volume de la maille multiple commune aux cristaux maclés à celui de la maille simple du cristal) et d'obliquité de macle permet de prévoir les divers types de macles et, dans une certaine mesure, leur fréquence relative. Un des meilleurs exemples est celui des macles du quartz. Une seule macle du quartz (macle de Zinnwald) restait inexpliquée. Dans son ultime mémoire, Friedel a montré qu'en effet, à côté des macles tri périodiques dans lesquelles les cristaux ont en commun un réseau, il pouvait exister des macles mono périodiques dont les constituants n'ont en commun qu'une rangée importante. Ce dernier type de macles ne paraît pouvoir résulter que de l'accolement de cristaux déjà formés suivant des faces contenant chacune cette rangée. La macle de Zinnwald en est d'ailleurs jusqu'à présent le seul exemple naturel connu.

Le mimétisme fut aussi étudié avec soin par Friedel, en particulier dans le cas de la boléïte, où il montra par les caractères cristallographiques que cette substance n'a rien de cubique: le cristal d'apparence cubique est une macle trirectangle d'éléments quadratiques très éloignés de toute pseudosymétrie cubique; seul le rapport $c:a$ est très voisin d'un multiple simple de l'unité. Ces vues furent confirmées par Hocart au moyen des rayons X.

Par l'étude de quelques cas naturels d'accolements réguliers d'espèces différentes — en particulier celui des édifices formés par la boléïte, la pseudoboléïte et la cumengéïte — et de divers accolements artificiels, Friedel précisa les conditions réticulaires qui régissent ces accolements. Cette étude a été poursuivie par son élève Royer, qui a donné une explication générale des phénomènes épitaxiaux et découvert beaucoup de faits nouveaux, en particulier l'accolement suivant un réseau plan. Toujours guidé par l'hypothèse réticulaire, Friedel apporta une vive lumière dans la connaissance du polymorphisme et des lois de la syncristallisation. Toutes ces études le ramenaient à la loi générale — extension lointaine des idées de Mallard — qu'il a résumée ainsi:

« Dans tout édifice cristallin régulier, qu'il soit cristal homogène, macle, groupement épitaxial ou mixte de syncristallisation,

il y a une période unique (pouvant ne comprendre que certains points du motif), qui, à de légères déformations près, se poursuit dans toute la masse».

A la lumière de son dernier mémoire, nous pensons qu'il ajouterait maintenant: Dans certains cas particuliers, cette période commune peut n'être qu'à une ou deux dimensions.

Par le calcul, il montra que les radiogrammes de cristaux mixtes, simples et définis en apparence comme ceux des corps purs, ne signifient pas que le mixte a un réseau parfaitement périodique à paramètres constants: l'on a affaire à une simple question d'optique des rayons X. Ces mêmes remarques s'appliquent aux édifices pseudoparamorphes.

Friedel, complétant l'œuvre de Mügge, montra que les macles mécaniques à axes d'ordre 3, 4 ou 6 sont théoriquement possibles, elles ne peuvent être définies par une translation par rapport à un plan comme les macles mécaniques à axe binaire. Les glissements ne sont que des macles mécaniques par lesquelles le cristal se transforme en lui-même, alors que par la macle mécanique proprement dite, il se transforme en son symétrique par rapport à un plan. C'est la pseudosymétrie d'une même maille qui détermine les deux phénomènes, mais le plan de glissement peut être plan de symétrie véritable du cristal. Ces conceptions étendues également aux fils unicristallins et si importantes pour la cristallographie et la métallurgie, ont cependant passé inaperçues des savants, à l'exception de Niggli.

Friedel n'a cessé d'appeler l'attention sur l'importance des propriétés vectorielles discontinues dans la définition de la matière cristalline et du cristal, il a rappelé que ces définitions étaient implicitement contenues dans la loi d'Haüy; loi qui permet de plus, parmi tous les polyèdres d'un nombre fini de faces, de prévoir les seuls qui soient possible dans les cristaux. La loi de Bravais précise la loi d'Haüy: «les faces d'un cristal sont d'autant plus importantes que leur densité réticulaire est plus grande dans un certain réseau». Friedel avait d'ailleurs démontré qu'il fallait ajouter à la loi d'Haüy la loi de la non-existence des axes ternaires irrationnels ou loi de rationalité des paramètres symétriques (cette question a été reprise par Zaremba et par Gibrat). Friedel a donné un grand nombre d'exemples d'espèces admettant le réseau de Bravais; il a de plus montré que dans certaines espèces, il pouvait y avoir à considérer deux réseaux de Bravais, multiples simples l'un de l'autre (ce qui avait été déjà remarqué par Haüy pour la calcite, ce qu'Ungemach a aussi constaté dans d'autres espèces). On ne sait pas encore rattacher, dans tous les cas, ce réseau de Bravais à la structure déterminée par les rayons X. Friedel tenait à souligner que cette difficulté ne devait pas faire perdre de vue l'existence du réseau de Bravais, dont l'importance morphologique est indiscutable.

La loi des caractéristiques moyennes énoncée par Friedel, qui ne fait appel qu'aux faces, conduit aux mêmes résultats que la loi de Bravais; elle permet de déterminer approximativement les paramètres, sans que la détermination dépende sensiblement du choix du primitif.

4° Travaux de cristallographie physique. Friedel montra l'existence dans l'anthophyllite d'un clivage linéaire, c'est-à-dire tel que la cassure ne suit pas un plan, mais passe par une rangée parallèle à l'axe du prisme (axe c): la cassure est cylindrique, avec cette direction comme génératrice et une section droite quel-

conque. Il en est de même pour le clivage fibreux et le clivage vitreux du gypse, ces deux clivages linéaires déterminant le clivage plan (010).

Par les figures de corrosion à 600° , il mit en évidence l'apparition de la symétrie sénnaire dans le quartz au-dessus de 573° , étude que Mügge devait approfondir ultérieurement.

Depuis l'établissement du catalogue de Groth (1878), rien n'avait plus été fait dans ce sens pour la collection de Minéralogie de l'Université de Strasbourg. Friedel entreprit de combler cette lacune et se mit à l'œuvre en commençant par le diamant, premier terme de la classification de Groth¹). Ce lui fut l'occasion d'une remarquable étude de ce minéral. Ayant repris l'étude de Fersmann et Goldschmidt sur la symétrie du diamant, il démontra que rien ne prouvait l'hémiédrie de cette substance. D'autre part, les formes courbes ne sont pas dues à la corrosion, elles sont de croissance, avec figures de croissance autrement orientées que les rares figures de corrosion naturelle.

Dans un travail qui est un modèle d'élégance, il étudia la biréfringence du diamant, phénomène connu depuis plus de cent ans mais dont l'origine était ignorée. Il montra que cette biréfringence, qui existe dans tous les diamants entiers, correspond à des déformations très irrégulières et complexes. Le cristal de diamant n'est pas un édifice mimétique. Par des expériences de chauffage aussi irrégulier que possible de morceaux de sel gemme ou de verre, Friedel constata que les déformations obtenues sont beaucoup plus régulières que les déformations naturelles du diamant. Pour expliquer ce fait, pour expliquer aussi que les déformations sont plus complexes et plus enchevêtrées dans la partie centrale des cristaux (ce qui ne peut résulter des variations de température ou de pression des roches encaissantes), il faut admettre que le diamant a subi une transformation allotropique avec fort changement de volume, à une température à laquelle il était suffisamment plastique pour prendre des déformations permanentes. C'est ce qui fut vérifié (avec Ribaud) à $1885^\circ \pm 5^\circ$, température à laquelle on constate l'éclatement des cristaux et le bouleversement complet dans la répartition de la biréfringence. Tous les diamants naturels ont donc passé par cette température. D'ailleurs, en essayant de chauffer du diamant dans divers milieux pour empêcher la graphitisation, Friedel et Ribaud ont constaté que, à très haute température, le diamant ne peut exister à côté de roches silicatées, donc que le diamant n'a pu cristalliser dans de telles roches. Son origine doit être recherchée dans le noyau métallique terrestre.

Sur la croissance et décroissance des cristaux. Une publication de Valetton en 1924, qui ne faisait d'ailleurs que reprendre une théorie due à Berthoud (1912) et qui avait déjà été étudiée en 1913 par Friedel, fut l'occasion pour lui de reprendre la question et d'obtenir des résultats importants. Il parvint à établir la théorie de la cristallisation, en solution d'une part, par fusion d'autre part (où la diffusion de la chaleur remplace la diffusion du sel dissous), ainsi que la théorie généralisée reliant les deux phénomènes. Il démontra que la croissance pouvait donner naissance à des formes courbes et produire des polyèdres à angles rentrants (effet d'angle et de sommet dû à la diffusion), comme dans le cas du diamant. Par une série d'expériences aussi belles que simples sur l'alun, le sel gemme, la calcite, il montra que la dissolution concave est symétrique de la croissance convexe, dans le cas de

1) Ce catalogue, sous la direction de H. Ungemach, est actuellement fort avancé.

la diffusion parallèle (les lignes de diffusion sont des droites parallèles et les surfaces d'égales concentration des plans parallèles). La relation mathématique s'exprime dans ce cas par « une courbe universelle, indépendante de tous paramètres », valable pour tous les cristaux et toutes les solutions. Pour que se produisent des faces courbes dans la croissance, il suffit qu'il n'existe pas de faces planes capables de les détruire, ce qui se produit notamment lorsque le coefficient de diffusion est très petit. Lorsque la diffusion est convergente, le voisinage d'une arête ou d'un sommet augmente la vitesse de croissance pour une face convexe, la diminue pour une face concave. Par ces diverses considérations, Friedel parvint à expliquer la croissance par strates (figures de croissance) et la décroissance par strates, dont les figures de corrosion sont un cas particulier; il insista sur les précautions à prendre dans l'interprétation des figures de corrosion.

Comme Hettich et Herzfeld, Friedel montra que les formes holoaxes n'impliquent pas nécessairement l'hémiédrie du cristal, il établit les conditions générales de l'influence de la symétrie du milieu sur la symétrie apparente des faces cristallines. Royer montra expérimentalement la justesse de ces vues.

Dès la découverte de Laue, Friedel démontra que seules les symétries centrées étaient susceptibles d'être distinguées entre elles par la nouvelle méthode (calcul repris par Ewald et Hermann). Il publia peu sur les rayons X en dehors de ses « Leçons de Cristallographie ». Il fit voir l'utilité de la transformation des clichés Laue en projection stéréographique et mit en évidence que les plans réflecteurs sont des plans à petits indices (grande densité réticulaire), notion actuellement éclipsée par celle de plans structuraux. Grâce à ses considérations sur la longueur du train d'onde et sur le domaine concordant (volume tel que les ondes issues de chaque centre de diffusion soient capables d'interférences), il montra que les lois empiriques de Bragg relatives à l'intensité des rayons diffractés (lois du sinus carré inverse et de la série normale) ne sont valables que si le plan réticulaire réfléchissant est parallèle à la surface du cristal. Elles conviennent pour la méthode de Bragg mais sont inadmissibles dans la méthode de Laue ou dans celle des poudres. Il fit voir que pour obtenir des mesures d'intensité exactes (par ionisation), lorsque le plan de la surface du cristal fait un angle quelconque avec le plan réticulaire réflécheur, on doit prendre pour plan d'incidence celui qui contient l'intersection de ces deux plans; cela s'applique aussi dans certaines conditions aux radiogrammes tournants. Dans la méthode de Laue, il calcula l'épaisseur optima des lames cristallines, variable avec la longueur d'onde, en fonction de l'absorption. Il attira également l'attention sur ce fait, qu'un faible défaut d'orientation du cristal peut provoquer une grande dissymétrie dans les radiogrammes Laue.

5° **Stases mésomorphes**¹⁾. Friedel a eu le mérite de montrer que les « cristaux liquides » n'avaient aucune des propriétés essentielles de la matière cristalline et que ces substances étaient intermédiaires entre les stases cristalline et amorphe. L'explication de Lehmann, que les cristaux liquides sont arrondis par la tension superficielle dès que le cristal grossit est insoutenable; pour des cristaux fluides, les forces capillaires provoqueraient au contraire la formation de faces planes.

Seul ou avec Grandjean, Royer ou son fils Edmond Friedel, il reprit l'étude des corps déjà décrits, rectifiant ou complétant les observations antérieures, s'attachant à l'étude microscopique détaillée et refusant de se lancer dans des théo-

1) Pour les définitions, voir Z. Krist. 79, 1, 1931.

ries insuffisamment établies par l'expérience. En fait, c'est à Friedel, Grandjean et Mauguin, que l'on doit les connaissances les plus précises sur les corps mésomorphes.

La stase smectique est caractérisée par la distribution des molécules sur des surfaces équidistantes parallèles, les molécules étant dans chacune de ces surfaces distribuées au hasard. L'axe optique, constamment appuyé sur deux coniques focales, est normal en tous points à une famille de cyclides de Dupin. Ceci n'a d'ailleurs lieu qu'à l'intérieur des domaines focaux bornés par les cônes de révolution ayant pour sommets les points où s'arrête chaque conique (la branche d'hyperbole toujours, l'ellipse si elle n'est pas complète) et dont les génératrices s'appuient sur l'autre conique. Entre les domaines focaux, qui ne peuvent remplir tout l'espace, les surfaces parallèles forment des raccordements continus. Le corps ne contient aucune autre discontinuité que les coniques focales.

Dans la stase nématique, les molécules sont réparties au hasard mais ont une direction commune. Les axes optiques ne s'appuient que sur une seule courbe, qui peut avoir une forme quelconque (fils et noyaux). La texture peut varier: nématique proprement dite, cholestérique dextre ou sénestre.

Les cyclides peuvent se montrer aussi dans la texture cholestérique. Les gouttes à gradins de la stase smectique ou les plans de Grandjean de la texture cholestérique jouent un rôle analogue, rôle dû à l'existence de plans équidistants parallèles d'ordre moléculaire pour les premiers, d'une échelle beaucoup plus grande pour les seconds. Les domaines focaux sont impénétrables les uns aux autres.

La texture cholestérique à plans comporte trois propriétés toujours présentes: la diffusion sélective des couleurs, le pouvoir rotatoire et l'existence des plans de Grandjean. La couleur diffusée est due à de la lumière polarisée circulairement et le pouvoir rotatoire est solidaire de cette diffusion. Il n'y a pas de changement de sens dans la réflexion des circulaires sur les plans de Grandjean (une explication de ce fait a été donnée par de Malleman). Cette réflexion n'est pas sélective et se fait avec un coefficient de diffusion égal pour toutes les longueurs d'onde. L'uniaxie négative des corps cholestériques n'est qu'une conséquence de la torsion très forte autour de la normale à l'axe optique positif, torsion qui produit le pouvoir rotatoire: lorsqu'on fait disparaître la torsion, le corps devient uniaxe positif comme les autres corps mésomorphes et présente tous les caractères d'un corps nématique. Le pouvoir rotatoire est d'autant plus grand que la torsion est plus faible. Il y a continuité parfaite entre le type cholestérique et le type nématique. La torsion du corps nématique pour conduire à la texture cholestérique peut être produite par tout corps possédant la symétrie sphérique holoaxe, susceptible de se mélanger à lui.

Les essais aux rayons X effectués par le fils de Friedel ont montré que les corps smectiques donnent des radiogrammes aussi nets que ceux des cristaux; toutes les raies fines correspondent à une équidistance unique de plans réflecteurs dont la direction est perpendiculaire à l'axe optique: ce qui confirme pleinement les vues de Friedel. La stase nématique donne les mêmes radiogrammes que la stase amorphe.

Friedel fut un physicien et un minéralogiste autant qu'un géomètre: il unissait un jugement sain et rapide, basé sur la connaissance précise des données d'observation ou d'expérience, à une grande facilité de calcul. Doué d'un coup d'œil exceptionnellement prompt et sûr, nul ne savait

comme lui juger une observation ou une expérience, établir sur elles une explication de faits longtemps incompréhensibles; ou, partant de ses calculs immédiatement exécuter l'expérience décisive qui les vérifiait.

Il ne cessait de prôner la prédominance des résultats expérimentaux sur les théories; il recherchait la rigueur aussi bien dans les démonstrations expérimentales que dans les démonstrations théoriques. L'Avertissement de ses Leçons de Cristallographie contient son catéchisme scientifique et didactique. «Le but de l'enseignement doit être moins d'instruire que d'éduquer et de faire réfléchir . . . Les véritables progrès de la science sont d'origine essentiellement individuelle et l'on ne fait pas de la science avec de l'imitation servile, de la discipline et de l'organisation». Il s'élevait également contre l'abus de la bibliographie et les compilations faites sans critique ni discernement. Il exérait les travaux hâtivement exécutés ou basés sur des données insuffisantes, dans lesquels, disait-il, «l'exactitude est remplacée par la précision».

Ardent à la discussion, passionné pour ce qu'il jugeait la vérité, il n'hésitait pas à critiquer publiquement les mémoires qui lui paraissaient erronés; il entrait volontiers en correspondance avec les auteurs de travaux qui lui paraissaient intéressants, cherchant toujours, sans souci de gloire ou d'honneurs personnels, à faire progresser la recherche du vrai. N'eût-il été si modeste, il eût pu être le Mentor de la cristallographie, dont il connaissait mieux que personne tous les domaines («Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie»).

Administrateur prudent et avisé, professeur respecté et aimé, à la fois un maître et un guide pour ses élèves avec lesquels il restait toujours en relation, il n'a cessé de leur donner l'exemple du beau et bon travail.

Pour la postérité, Friedel sera avant tout l'homme qui a su donner une théorie rationnelle des groupements cristallins; son nom restera attaché à la connaissance d'un nouvel état de la matière, les stases mésomorphes. Ces deux titres de gloire suffiraient déjà à rendre sa mémoire impérissable, à l'égal de celle des grands pionniers de la science.

Reçu le 19 avril 1934.

R. Weil, Strasbourg.

The Crystal Structure of Tetramethyl Ammonium Fluosilicate.

By

Robert B. Corey in New York.

(With 4 figures.)

Crystals of $[(CH_3)_4N]_2SiF_6$ were prepared by slow evaporation of a solution of tetramethyl ammonium hydroxide slightly acidified with hydrofluosilicic acid. The crystals were short, rectangular prisms with corners cut by (111) faces. Goniometric measurement failed to detect any departure from cubic symmetry but since under polarized light they are optically uniaxial, they must be considered as tetragonal ($c:a = 1.00$). Laue photographs taken parallel to the optic axis possessed four-fold symmetry but no planes, indicating that the structure is isomorphous with one of the hemihedral point groups S_4 , C_4 or C_4^h . Similar photographs with the X-rays traveling along the "crystallographic" a -axis showed no departure from complete four-fold symmetry. These photographs are reproduced in Figures 1 and 2.



Fig. 1.



Fig. 2.

Figure 1. A Laue photograph of $[(CH_3)_4N]_2SiF_6$ taken with the X-ray beam parallel to the optic axis, showing four-fold symmetry but no planes.

Figure 2. A photograph similar to Figure 1, but with the X-rays traveling along the "crystallographic" a -axis.

Oscillation photographs using CuK -radiation were made about the four-fold axis, the crystallographic a -axis and $[110]$. All of the reflections obtained on them and on the Laue photographs can be explained in terms of a unit cell having $a_0 = 7.88 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.19 \text{ \AA}$, these axes being 45° to those of the above crystallographic description. The density, obtained by the usual flotation method was determined to be 1.42, from which computation shows that the unit cell having the dimensions given above will contain two molecules ($m = 2.06$).

A few typical reflections from a Laue photograph are listed in Table I; data from oscillation photographs are shown in Table II. Spectrometric

Table I.

Reflections Found on a Laue Photograph of $[(CH_3)_4N]_2SiF_6$
Taken with X-rays Parallel to Crystallographic a -axis.

Indices 2 molecule unit	Estimated Intensity	$n \lambda$
107	m	.320
3,0,13	f—	.279
217	f	.300
325	f+	.497
433	f—	.405
435	ff	.298

Table II. Reflections Found on Oscillation Photographs of
 $[(CH_3)_4N]_2SiF_6$ Taken with CuK -Radiation.

Indices 2 molecule unit	Estimated Intensity	Indices 2 molecule unit	Estimated Intensity	Indices 2 molecule unit	Estimated Intensity
Oscillation about 4-fold axis					
200	m—	420	f+	600	m
220	f	440	f	620	m
310	m—	510	f—	640	ff
330	m—	530	f	660	ff
400	ff				
Oscillation about crystallographic a -axis					
004	m—	114	f	2,2,10	ff
006	s—	224	ff	332	f+
116	m—	336	m—	442	ff
118	f	444	f—	0,0,12	f+
228	f+	554	ff	2,2,12	ff
448	f—	008	f+	330	m
3,3,10	ff	1,1,10	ff	440	f+
220	f+	112	m		

Table II (continuation).

Indices 2 molecule unit	Estimated Intensity	Indices 2 molecule unit	Estimated Intensity	Indices 2 molecule unit	Estimated Intensity
Oscillation about crystallographic [110]					
101	s—	405	f+	407	f+
200	s—	400	f—	008	f—
103	m—	402	m—	600	f
202	m—	006	m	409	ff
004	f+	305	f—	408	ff
301	m	206	ff	606	ff
303	ff				

Table III. Intensities and Structure Factors for (*h**k*0) Reflections.

Indices	Average Intensities		<i>F'</i> Observed		<i>F'</i> Calculated
	Observed	Corrected	Average	Maximum Deviation	
110	0	0	0.0	—	—4.3
200	6464	14408	68.6	0.1	85.7
220	1534	1765	29.3	1.7	62.6
310	2684	3482	44.1	3.0	33.1
400	682	724	23.6	1.0	26.0
330	2968	3972	57.4	2.8	70.5
420	1790	2112	43.5	0.9	54.2
510	739	789	29.2	1.1	31.5
440	681	724	30.1	2.6	29.0
530	989	1080	37.6	2.7	46.2
600	1438	[1639]	47.1	0.0	51.9
620	273	280	20.1	0.5	13.1
710	0	0	0.0	—	1.3
550	0	0	0.0	—	5.8
640	367	379	24.3	1.8	25.9
730	0	0	0.0	—	5.7
800	355	366	22.8	1.3	27.3
820	<i>vw</i>	—	<i>vw</i>	—	12.1
660	409	424	22.9	2.0	20.3

measurements of the intensities of reflections of the *CuK*—*a* lines from all (*h**k*0) and (*h*0*l*) planes having $2\theta < \text{ca. } 100^\circ$ are recorded in Tables III and IV.

The samples used for spectrometric study were pseudocubic prisms mounted with shellac on fine glass rods, properly oriented by means of a polarizing microscope and an optical goniometer, and finally reduced

Table IV. Intensities and Structure Factors for (*hkl*) Reflections

Indices	Average Intensities		<i>F'</i> Observed		<i>F'</i> Calculated
	Observed	Corrected	Average	Maximum Deviation	
101	8105	17997	57.9	16.8	74.2
002	0	—	0.0	—	—1.2
200	7830	14469	68.7	0.2	85.7
103	3847	4914	43.5	7.2	34.1
202	2091	2377	30.3	4.3	—46.0
004	2935	3515	40.7	12.1	63.7
301	2273	2693	37.5	9.7	—24.4
204	0	—	0.0	—	2.9
303	<i>vw</i>	—	<i>vw</i>	—	—8.4
105	2426	2786	40.6	11.0	43.3
400	550	570	20.9	2.0	26.0
402	1229	1345	33.2	4.9	—26.4
006	6392	10084	89.5	31.0	90.5
305	765	802	27.0	8.2	—27.3
206	798	845	28.3	4.2	19.5
404	0	—	0.0	—	—4.9
501	403	413	20.7	6.3	19.6
107	2508	2916	55.1	16.6	47.8
503	<i>vw</i>	—	<i>vw</i>	—	9.5
008	1075	1146	37.4	12.1	36.2
307	0	—	0.0	—	1.3
406	0	—	0.0	—	—0.1
600	1485	1639	[47.4]	0.0	51.9
208	402	412	23.4	5.5	9.8
505	<i>vw</i>	—	<i>vw</i>	—	9.9
602	0	—	0.0	—	4.9
109	283	288	20.1	6.6	19.6
604	162	163	15.7	1.9	16.5
408	<i>vw</i>	—	<i>vw</i>	—	8.0
701	290	296	21.5	2.9	24.7
507	<i>vw</i>	—	<i>vw</i>	—	19.7
309	<i>vw</i>	—	<i>vw</i>	—	—1.0
0,0,10	0	—	0.0	—	16.7
703	0	—	0.0	—	2.4
606	385	394	24.5	5.9	26.9
2,0,10	<i>vw</i>	—	<i>vw</i>	—	—7.6
705	<i>vw</i>	—	<i>vw</i>	—	19.0
1,0,11	<i>vw</i>	—	<i>vw</i>	—	16.6
800	300	305	20.8	2.9	27.3
509	0	—	0.0	—	8.4
802	0	—	0.0	—	1.8
4,0,10	0	—	0.0	—	—9.9
608	158	160	13.7	6.3	16.1
3,0,11	0	—	0.0	—	—11.1
804	0	—	0.0	—	7.4
0,0,12	732	766	30.0	10.9	40.0

to cylindrical shape. The specimens needed for the ($h k 0$) reflections could readily be set upon a basal face so that by careful manipulation very uniform cylindrical sections were obtained and the intensities from them showed very good agreement. Their averages, the averages of the reflection F 's derived from them and the maximum observed deviations from these F 's are listed in Table III.

The samples for measuring ($h 0 l$) reflections were of necessity mounted upon a cube edge, which not only added much to the difficulties of manipulation, but also made it impossible to produce cylinders of uniform cross section throughout. In spite of the care taken to eliminate inequalities of surface and shape, the intensities obtained differed widely in the two specimens and in duplicate sets of readings made upon each crystal with the setting 180° from the original one. Variations as great as 50 % were observed in measurements of (004), (006), (305), (504) and (407). Photographs taken before and after spectrometric measurement showed that none of these irregularities was to be ascribed to changes in crystal orientation. The data obtained by averaging these four sets of intensities are listed in Table IV.

Large changes of intensity, resulting from small irregularities in the shape of the sample, have already been noted in a previous determination of structure in which copper radiation was used¹). Together with the data of this paper they emphasize the importance of basing determinations of structure upon more than a single series of intensity data, especially when long wave length X-rays are used.

The absence of planes of symmetry in Laue photographs taken parallel to the optic axis limits the choice of space groups to those isomorphous with hemihedral point groups, namely, S_4^1 , S_4^2 , C_4^1 , C_4^2 , C_4^3 , C_4^4 , C_4^5 , C_4^6 , C_{4h}^1 , C_{4h}^2 , C_{4h}^3 , C_{4h}^4 , C_{4h}^5 and C_{4h}^6 . The presence of (006) excludes C_4^5 and C_{4h}^5 . Of the remaining groups only S_4^2 , C_4^5 and C_{4h}^5 explain the observed absence of planes ($h k l$) where $h + k + l$ is odd. Two molecules of $[(CH_3)_4N]_2SiF_6$ may be placed in C_{4h}^5 so as to form a structure similar to those found for other fluosilicates and the analogous chlorostannates. Each of the silicon atoms at (a), (000), $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})^2$, may be surrounded by six fluorines, four in the special positions (h), ($uv0$) etc., and $(u + \frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ etc., and two at (e), (00u), (00u), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u)$. Each of the nitrogens at (d), $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$, $(0\frac{1}{2}\frac{3}{2})$, $(\frac{1}{2}0\frac{3}{2})$ may be surrounded tetrahedrally by four carbons in general positions (i).

1) R. B. Corey and R. W. G. Wyckoff, Z. Krist. 87, 264 (1934).

2) R. W. G. Wyckoff, The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups, 2nd Ed. p. 82. 1930 (Washington).

The $Si-F$ separation in $(NH_4)_2SiF_6$ has been found¹⁾ to be 1.72 Å. For the assignment of tentative parameters the $N-C$ distance is assumed to be 1.35 Å, the fluorine radius 1.33 Å and the CH_3 radius 2.04 Å. If the ions are symmetrically arranged as in Figure 3 packing conflicts are immediately evident. Thus the distance between fluorine at $(\bar{v}u0)$ and CH_3 at $(y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z)$ is 2.25 Å instead of 3.37 Å. Packing may be obtained by rotating SiF_6 in a clockwise, and $N(CH_3)_4$ in a counterclockwise direction until CH_3 at (xyz) is equidistant from the fluorines at $(uv0)$ and $(v\bar{u}0)$. A rotation of about -34° for SiF_6 and $+12^\circ$ for $N(CH_3)_4$ places CH_3 (A) equidistant (3.41 ± 0.02 Å) from three fluorines (B, C and D of Figure 4). In this arrangement the variable parameters have the following values:

F at (h) : $u = 0.18, v = 0.12$

F at (e) : $u' = 0.155$

CH_3 at (i) : $x = 0.14, y = 0.47, z = 0.175$.

Methyl groups in the same XY -plane just contact (4.04 Å) with each other. The distances within the ions become $Si-F = 1.73$ Å and $N-CH_3 = 1.40$ Å.

Similar packing may be obtained by turning both groups through these same angles but in the reverse directions. The structure factors of such planes as (620) calculated for this reverse rotation show it to be untenable.

In all calculations in this paper, the scattering powers²⁾ of silicon are those found in silicates. Those for fluorine and nitrogen are the values obtained from alkali fluorides and ammonium chloride respectively. CH_3 was taken to have the same scattering as carbon in urea³⁾. The $(hk0)$ reflections calculated from a "clockwise" rotation of the SiF_6 groups, and corresponding to the parameters listed above, are given in Table III. The agreement among the more complex reflections is entirely satisfactory. The only outstanding discrepancy is found in (220) for which the observed intensity is too weak. It is doubtless to be attributed

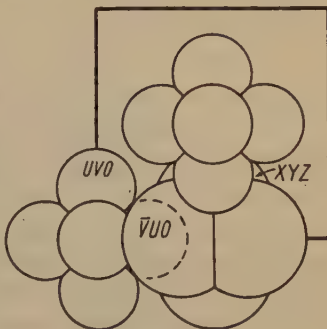


Fig. 3.

1) R. M. Bozorth, J. Am. Chem. Soc. 44, 1066 (1922).

2) R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals, 2nd Ed. p. 400, 1931 (New York).

3) R. W. G. Wyckoff, Z. Krist. 81, 102 (1932).

to excessive extinction and to the high absorption that prevails at small angles. A careful inspection of plots of the structure factors of $(hk0)$ planes fails to reveal any changes in parameters which will lead to a general improvement.

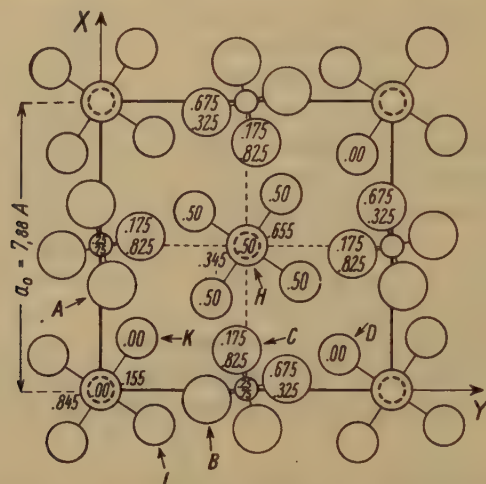


Fig. 4a. A projection upon the XY -plane of the structure found for $[\text{CH}_3]_4\text{N}]_2\text{SiF}_6$. Dotted circles represent silicon atoms; the nitrogen and oxygen atoms and the CH_3 groups are shown by full circles of increasing size.



Fig. 4b. A packing drawing of 4a showing the way some of the ions fit together.

The calculated and observed structure factors for $(h0l)$ planes are shown in Table IV. The small size of the available specimens and the

consequent faintness of all reflections from them made it impossible to measure quantitatively the weaker planes. Reflections marked "0-0" were not detected by the spectrometer; those labeled "*vw*" were exceedingly faint but present. Considering the impossibility of obtaining samples of uniform size and shape together with the fact that no corrections for absorption could be made, the general agreement between calculated and observed F 's is as good as could be expected.

A projection of the structure upon the XY -plane is shown in Figure 4. The arrangement is a distortion of the fluorite structure already found for the cubic chloroplatinates and chlorostannates. Each methyl group contacts with one fluorine at (*e*) and two at (*h*). Thus methyl *C* at z (CH_3) = 0.175 touches fluorines *H* (3.43 Å), *K* (3.40 Å) and *D* (3.39 Å). Each fluorine is equidistant from four methyl groups, those at (*e*) being separated from each methyl by 3.43 Å and those at (*h*) by 3.40 ± 0.01 Å. The distance CH_3-N is 1.40 Å, in good agreement with that found in other tetramethyl ammonium compounds. The $Si-F$ separation of 1.73 Å is practically identical with that prevailing in ammonium fluosilicate (1.72 Å). It is to be noticed that the $(CH_3)_4N$ tetrahedra are in contact with each other. Thus each methyl is 4.01 Å from another methyl, both groups being located in the same XY -plane (see *A* and *C*, Figure 4).

Many of the calculations of this paper were made by K. Pestrecov and A. A. Murtland.

Summary.

Laue and oscillation photographs show that the tetragonal unit cell of $[(CH_3)_4N]_2SiF_6$ contains two molecules and has the dimensions $a_0 = 7.88$ Å, $c_0 = 11.19$ Å. The space group is C_{4h}^5 with silicon at (*a*), fluorine at (*e*) and (*h*), nitrogen at (*d*) and methyl occupying general positions (*i*). The atomic parameters were determined from spectrometric measurements of reflections from all (*h**h*0) and (*h*0*l*) planes for which $2\theta < \text{ca. } 100^\circ$. Best agreement was obtained when the following parameters were assigned to fluorine and methyl:

F at (*h*): $u = 0.18$, $v = 0.12$,

F at (*e*): $u' = 0.155$,

CH_3 at (*i*): $x = 0.14$, $y = 0.47$, $z = 0.175$.

The structure is a distorted fluorite arrangement of SiF_6 groups and $(CH_3)_4N$ tetrahedra. Interatomic distances agree well with those previously determined in other compounds.

The Rockefeller Institute for Medical Research New York, N. Y.

Received, 16th April, 1934.

Zur Kristallmorphologie des Vesuvian.

Von

Georg Kalb in Köln.

(Mit 6 Textfiguren.)

I. Die Kristallgrundgestalt des Vesuvian.

Über die Zugehörigkeit des Vesuvian zur ditetragonal-dipyramidalen Kristallklasse dürfte kaum noch eine Meinungsverschiedenheit bestehen. Wichtiger als die Frage nach der Symmetrie erscheint uns heute die Frage nach der Harmonie oder, wie man noch lieber sagt, nach der Pseudosymmetrie des Vesuvian.

Niggli hat in seinem Lehrbuch der Mineralogie (II. Teil: Spezielle Mineralogie, 1926) den Vesuvian dem linearen tetragonalen Kristalltyp ([001]-Typ) zugerechnet. Er sagt zur Formenentwicklung des Vesuvian: »Das Bild erinnert an kubische Kristalle vom [110]-Typus. Nur das stärkere Hervortreten der Prismenzone sowie das Überwiegen der Spaltbarkeiten nach Flächen parallel c , stellen, in Übereinstimmung mit dem mittleren Habitus, das Mineral in die Gruppe jener tetragonalen Substanzen, die zum linearen (axialen) Wachstumstyp hintendieren. Auf Grund des Achsenverhältnisses hätte man eine stärkere einseitige Entwicklung erwartet. Vergleicht man allerdings die Lage der wichtigeren unter den Wachstumsformen, so sieht man, daß diese vorzugsweise im unteren Teil des Projektionsbildes sich befinden. Alles in allem ergibt sich, daß Vesuvian vom isometrischen Typ zum linearen Typ hintendiert. Die Spaltbarkeitsverhältnisse (im allgemeinen schlechte Spaltbarkeit, jedoch nach (110) und (100) besser als nach (001)) stehen mit dieser Deutung in vollkommener Übereinstimmung.«

Fedorow hat in seinem »Kristallreich« (1920) den Vesuvian dem hexaedrischen Kristalltyp unterstellt, womit die Forderung nach einer Neuaufstellung verbunden ist.

Hauptformen

Alte Aufstellung	(110)	(001)	(100)	(111)
Fedorowsche Aufstellung	(100)	(001)	(110)	(101)

Da die röntgenometrische Untersuchung der Kristallstruktur des Vesuvian diese (Fedorowsche) Aufstellung in glänzender Weise bestätigt hat, wollen wir hier auf die Formenentwicklung des Vesuvian unter Berücksichtigung dieser Neuaufstellung etwas näher eingehen.

In Fig. 1 haben wir in Nigg-
lischer Dreiecksprojektion die
meisten Formen unter Be-
rücksichtigung ihrer Häu-
figkeit in Fedorowscher Auf-
stellung mit Angabe der alten
Indizes dargestellt. Es ergibt sich
eindeutig aus diesem Projek-
tionsbild, daß Vesuvian zum
hexaedrisch-isoharmonischen
Kristalltyp zu rechnen ist.
In hypokubischer Auffas-
sung sind die wichtigsten Zonen
[100] [110] [111] [210] und
die Hauptwachstumsformen
Hexaeder (auch Spaltform!)
und Rhombendodekaeder.

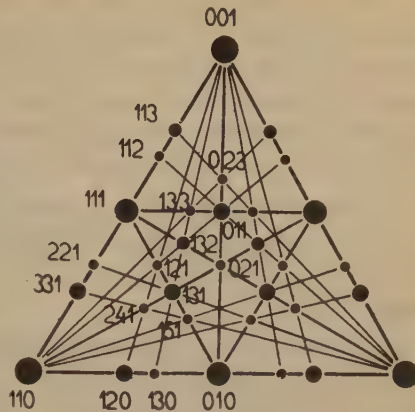


Fig. 1. Formen- und Zonenentwicklung
des Vesuvian (in Nigglicher Dreieck-
projektion) in Fedorowscher Aufstellung
mit Indizes der alten Aufstellung.

Tabelle I. Die wichtigsten Formen des Vesuvian.

alte Indizes	neue Indizes	Formen in hypokubi- scher Auffassung
(001)	(001)	(100)
(110)	(100)	
(100)	(110)	(110)
(111)	(101)	
(201)	(111)	(111)
(101)	(112)	(211)
(311)	(211)	
(210)	(310)	
(331)	(301)	(310)
(113)	(103)	
(310)	(210)	
(112)	(102)	(210)
(221)	(201)	
(211)	(312)	
(511)	(321)	(321)
(313)	(213)	
(312)	(212)	
(401)	(221)	(221)
(421)	(311)	(311)
(203)	(113)	

Aus der starken Entwicklung der [111]-Zonen und dem starken Hervortreten der hypokubischen Form (310) (in alter Aufstellung der Formen (120) (334) (143)) ist ein Hinneigen des Vesuvian zum dodekaedrisch-isoharmonischen Kristalltyp zu erschließen. Die röntgenometrischen Untersuchungen haben in der Tat eine große Ähnlichkeit der Struktur des Vesuvian mit der des Granat aufgezeigt.

Auch die Vizinalerscheinungen der Hauptwachstumsformen des Vesuvian sprechen in eindeutiger Weise für die Fedorowsche Aufstellung, wie wir in einer früheren Arbeit gezeigt haben (Lit. 6).

1. Die Basisflächen werden durch tetrasymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden vertreten, deren Vizinalflächen stets in die Zonen [001 : 110] der alten Aufstellung, also in die Kantenzonen des Hypohexaeders fallen.

2. Die (110)-Flächen der alten Aufstellung werden durch disymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden auf rechteckigen Grundflächen vertreten, deren Vizinalflächen in den Zonen [110 : 001] und [110 : 100] der alten Aufstellung, also in den Kantenzonen des Hypohexaeders gelegen sind.

II. Die Kristalltracht des Vesuvian.

Obwohl Vesuvian als katametamorphes Mineral nur einen relativ engen Bildungsbereich einnimmt, glauben wir doch zwei minerogenetische Trachttypen aufstellen zu können (vgl. Tab. II und Fig. 2 u. 3), von denen Typ II stets minerogenetisch jünger ist als Typ I.

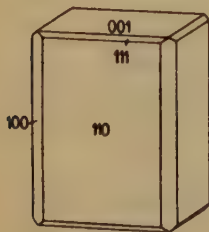


Fig. 2.

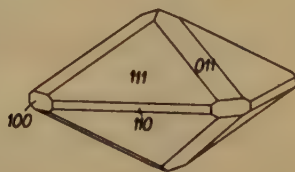


Fig. 3.

Fig. 2. Trachttyp I (Typ Versuv) in Fedorowscher Aufstellung (mit alten Indizes!).

Fig. 3. Trachttyp II (Typ Achmatowsk) in Fedorowscher Aufstellung (mit alten Indizes).

Tabelle II. Minerogenetische Trachttypen des Vesuvian.

	Hauptformen (alte Indizes)		Hauptausbildung
Typ I (Typ Vesuv) (Fig. 2)	(110) (100)	(001); (111)	basal-prismatisch
Typ II (Typ Achmatowsk) (Fig. 3)	(111); (110)	(100) (101)	pyramidal

Die Aufstellung der beiden minerogenetischen Trachttypen findet in dem bekannten Vorkommen von Wilui in Sibirien eine glänzende Bestätigung. Schon Prendel hatte bei dem Wiluit zwei Typen erkannt und in folgender Weise beschrieben: »Die Ausbildung ist eine zweifache, je nachdem unter den Endflächen die Pyramide (111) oder die Basis herrscht. Beide Typen unterscheiden sich auch durch die Flächenbeschaffenheit: die ersteren zeigen auf den Prismenflächen vertikal verlängerte, briefkuvertähnliche Erhöhungen, die letzteren horizontale, d. h. ziegelförmig übergreifende schmale Lamellen, während die Pyramidenflächen feinere, bei ersteren pentagonale, bei letzteren zickzackförmige Zeichnungen erkennen lassen«. Neuerdings haben A. W. und O. M. Schubnikow an 335 Kristallen von Wilui die Abstände aller Flächenpaare (001) (110) (100) (111) gemessen. »Die Häufigkeitsstatistik aller gefundenen Verhältniszahlen $\frac{100}{110}$ und $\frac{110}{001}$ lieferte symmetrische Monomodalkurven mit einem steilen Maximum bei $\frac{100}{110} = 1,19$ bzw. $\frac{110}{001} = 0,62$. Die Kurve für $\frac{001}{111}$ zeigt Störungen, die durch Überlagerung zweier symmetrischer Kurven erklärt werden, deren Maxima bei 1,02 bzw. 1,13 liegen. Ihnen werden zwei scharf getrennte Trachttypen zugeordnet, die sich also nur durch die relative Größe von (111) unterscheiden. Auf allmähliche Änderung der Bildungsbedingungen soll die Kristallart sprunghaft reagiert haben.« (Seifert, Ref. in Z. Krist.).

Die von uns oben aufgestellten beiden Trachttypen treten beim Wiluitvorkommen nicht getrennt auf, sondern der minerogenetisch ältere Trachttyp I ist z. T. als Trachttyp II weiter gewachsen, so daß der Trachttyp II sich in der Tracht nicht rein ausdrückt, sondern ein Zwischentyp erscheint. Durch die Vizinalerscheinungen können aber beide Typen scharf getrennt werden.

1. Während die (111)-Flächen des Trachttyp I von Wiluit durch monosymmetrische sechsseitige Vizinalpyramiden (Fig. 4) vertreten werden, erscheinen auf den entsprechenden Flächen des Trachttyp II monosymmetrische dreiseitige Vizinalpyramiden (Fig. 5). Es



Fig. 4.

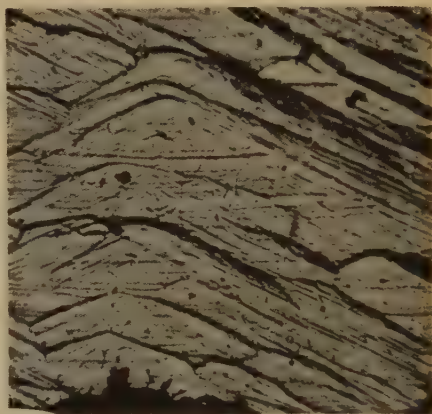


Fig. 5.

Fig. 4. (111)-Fläche (alte Indizes!) des Trachttyp I des Vesuvian (Wilui, Sibirien) mit monosymmetrischen sechsseitigen Vizinalpyramiden. (Vergr. 24fach).

Fig. 5. (111)-Fläche (alte Indizes!) des Trachttyp II des Vesuvian (Wilui, Sibirien) mit monosymmetrischen dreiseitigen Vizinalpyramiden. (Verg. 24fach).

fällt vor allem auf, daß bei Typ II die Vizinalentwicklung der (111)-Flächen nicht mehr wie bei Typ I zur Basis verläuft, sondern zu den Polkanten der Pyramide (111). Es erklärt sich so das Zurücktreten der Basis bei Typ II, wie auch die statistischen Untersuchungen von Schubnikow erkennen ließen.

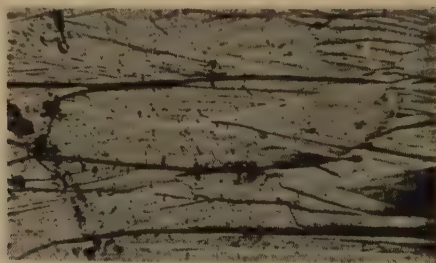


Fig. 6. (110)-Fläche (alte Indizes!) des Trachttyp II des vesuvian (Wilui, Sibirien) mit horizontal gestreckten dissymmetrischen Vizinalpyramiden. (Vergr. 24fach).

2. Die (110)-Flächen zeigen bei beiden Typen disymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden, die bei Typ I vertikal, bei Typ II horizontal gestreckt sind (Fig. 6). Daraus folgt, daß Typ I meist etwas prismatisch nach der Hauptachse entwickelt ist, während Typ II meist flach pyramidal erscheint. Da Typ II beim Wiluit nun meist in dünner Schicht als Weiterwachsung von Typ I auftritt, führt die Trachtentwicklung des Wiluit zu einem Mischtyp.

3. Die (100)-Flächen des Wiluit werden durch disymmetrische sechsseitige Vizinalpyramiden vertreten, die bei Typ I nach der Hauptachse gestreckt, bei Typ II aber mehr isometrisch entwickelt sind.

Zusammenfassung.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenometrischen Strukturuntersuchung folgt aus der statistischen Untersuchung der Formenentwicklung, daß Vesuvian zum hexaederisch isoharmonischen Kristalltyp zu stellen ist.

Die beiden von uns aufgestellten minerogenetischen Trachttypen des Vesuvian finden in dem Vorkommen von Wiluit ihre Bestätigung. Der Trachttyp I des Wiluit ist als Trachttyp II weitergewachsen, wie die Vizinalerscheinungen der Hauptflächen dieser Kristalle eindeutig erkennen lassen.

Literatur.

1. E. v. Fedorow, Das Kristallreich. Petrograd 1920.
2. V. Goldschmidt, Atlas der Kristallformen. IV. Bd. Heidelberg 1918.
3. G. Kalb, Typische Kristallgrundgestalten und Kristalltrachten. Ctbl. Min. (A), 1927, 158—163.
4. G. Kalb, Charakteristische Eigenschaften der typischen harmonischen Kristallgrundgestalten. N. J. Min. (A), B. B. 57, 817—822. 1928.
5. G. Kalb, Abhängigkeit der Gestalt der Vizinalpyramiden von der Trachtausbildung der Kristalle. Z. Krist. 74, 469—475. 1930.
6. G. Kalb, Vizinalerscheinungen auf den Hauptflächen isoharmonischer Kristallarten. Z. Krist. 75, 311—322. 1930.
7. P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie, II. Teil: Spez. Min. 2. Aufl. Berlin 1926.
8. R. Prendel, Über den Wiluit. Z. Krist. 17, 94—97. 1890.
9. A. W. u. O. M. Schubnikow, Die Anwendung der statistischen Methode zur Erkenntnis der äußeren Formen der Kristalle. Bull. Acad. Sci. de L'URSS, 20, 363—384. 1926.
10. B. E. Warren and D. I. Modell, The structure of vesuvianite. Z. Krist. 78, 422—432. 1931.

Eingegangen den 9. April 1934.

Application de la méthode des cannelures à la mesure du retard d'une lame cristalline dont la biréfringence présente une dispersion.

Par

H. Brasseur et J. Piérard à Liège.

(Avec une figure.)

I. Introduction.

La mesure des biréfringences des cristaux présente une importance capitale tant pour le minéralogiste que pour le cristallographe.

Elle est d'un intérêt particulier pour le minéralogiste parce qu'elle fournit un critère qui permet, dans un grand nombre de cas, de préciser, sinon de définir exactement, la nature d'un minéral étudié.

La connaissance de la biréfringence d'un cristal est également d'une grande utilité. En effet, la comparaison des structures cristallines avec les biréfringences des cristaux a mis en relief l'influence de la forme géométrique de certains groupements chimiques sur cette propriété ainsi que d'ailleurs sur les propriétés atomiques des cristaux¹⁾. La détermination des biréfringences des cristaux est donc d'une nécessité impérieuse.

Les méthodes utilisées pour ces mesures sont malheureusement peu nombreuses et parfois incommodes.

L'une d'elle consiste à mesurer les trois indices de réfraction principaux d'un cristal soit au moyen d'un réfractomètre, soit au moyen d'un spectromètre par la méthode du prisme et à déterminer les biréfringences comme différences entre les indices principaux deux à deux. Mais, outre que l'utilisation de ces appareils est réservée aux cas assez rares où l'on dispose de cristaux bien formés ou de lames spécialement bien polies, la précision qui affecte ces mesures est en général inférieure à celle obtenue dans la mesure des biréfringences puisqu'une erreur sur la troisième décimale de l'indice détermine une erreur de l'ordre du % sur la biréfringence.

Une deuxième méthode consiste à comparer le retard d'une lame d'épaisseur et d'orientation connues au retard connu d'une lame étalon. On procède par compensation. Au moment de cette compensation, le retard de la lame inconnue est égal au retard de la lame témoin. On déduit la biréfringence en divisant ce retard par l'épaisseur. Cette méthode

1) Brasseur, H., Structure et propriétés optiques des carbonates. Actualités scientifiques et industrielles. Paris.

n'est facilement applicable qu'aux cristaux à biréfringence peu élevée pour les lames d'épaisseurs assez faibles (~ 5 centièmes de mm) mesurables avec une précision relativement mauvaise.

La troisième méthode (méthode des cannelures) est de loin la moins employée pour des raisons qui ressortiront de l'exposé suivant.

On sait que si l'on place une lame cristalline d'épaisseur e et de biréfringence b entre nicols croisés, l'intensité lumineuse d'un faisceau monochromatique à la sortie de l'analyseur est donnée par la formule¹⁾

$$I = a^2 \sin^2 2\alpha \sin^2 \frac{\pi e b}{\lambda}$$

où a est l'amplitude de la vibration incidente,

α , l'angle de l'un des axes d'élasticité optique de la lame avec la section principale d'un nicol,

λ , la longueur d'onde du rayonnement

e , l'épaisseur et b la biréfringence de la lame.

Il en résulte que

$$I = 0 \text{ pour } eb = k\lambda$$

où k est un nombre entier.

Par conséquent, si on utilise une source de la lumière blanche donnant un spectre continu, le spectre sera rayé de lignes noires correspondant aux longueurs d'onde λ pour lesquelles

$$eb = k\lambda.$$

On a basé sur ces considérations une méthode de mesure du retard d'une lame cristalline, méthode d'ailleurs classique.

Lorsque la biréfringence de la lame cristalline ne présente pas de dispersion, b est constant dans tout le domaine spectral visible et la valeur de k correspondant à une longueur d'onde déterminée s'obtient facilement.

On peut en effet écrire pour les cannelures noires successives observées

$$eb = k\lambda_0 \quad (1_0)$$

$$eb = (k+1)\lambda_1 \quad (1_1)$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$eb = (k+n)\lambda_n \quad (1_n)$$

1) On néglige l'absorption.

$\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_n$ peuvent se mesurer au moyen du spectromètre. On tire alors des deux premières relations

$$k = \frac{\lambda_1}{\lambda_0 - \lambda_1}$$

Par suite, le retard de la lame est

$$eb = \frac{\lambda_1 \lambda_0}{\lambda_0 - \lambda_1}$$

et la biréfringence de la lame s'obtient facilement quand on en connaît l'épaisseur.

Il est à remarquer que, si b est constant, la relation (1_n) dans laquelle on remplace k par $\frac{\lambda_1}{\lambda_0 - \lambda_1}$ doit être vérifiée identiquement avec une bonne approximation. Cette vérification permet de s'assurer que le cristal ne présente effectivement aucune dispersion de la biréfringence.

II. Méthode des cannelures dans le cas des cristaux présentant une dispersion de la biréfringence.

Lorsque cette vérification ne s'effectue pas, c'est que la biréfringence varie avec la longueur d'onde. Alors b n'est pas constant et on doit écrire

$$eb = k\lambda_0 \quad (2_0)$$

$$eb_1 = (k + 1)\lambda_1 \quad (2_1)$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$eb_n = (k + n)\lambda_n \quad (2_n)$$

Le problème devient théoriquement insoluble puisque entre les $(n + 2)$ inconnues $b, b_1, b_2, \dots, b_n, k$ n'existent que $(n + 1)$ relations. Cette difficulté théorique limite considérablement les possibilités d'application de la méthode des cannelures à la mesure des biréfringences des cristaux puisque ces dernières présentent généralement de la dispersion. Ce ci explique, au moins partiellement, que cette méthode soit peu utilisée.

On peut arriver à prolonger considérablement son domaine d'application en employant l'artifice suivant.

On suppose, ce qui est pratiquement réalisé dans la plupart des cas, que

$$b_1 - b = b_2 - b_1 = \dots = b_n - b_{n-1} = d$$

c'est-à-dire que la dispersion de la biréfringence entre deux cannelures successives est constante quels que soient les numéros d'ordre des canne-

lures. Ceci est vérifié dans un très grand nombre de cas, surtout si n est peu élevé.

Les relations $(2_0), \dots (2_n), \dots (2_{2n})$ s'écrivent alors

$$eb = k\lambda_0 \quad (3_0)$$

$$e(b+d) = (k+1)\lambda_1 \quad (3_1)$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$e(b+nd) = (k+n)\lambda_n \quad (3_n)$$

$$e(b+2nd) = (k+2n)\lambda_{2n} \quad (3_{2n})$$

Le nombre des inconnues est ainsi réduit à 3 : k , b et d grâce à une supposition pratiquement acceptable et il est facile de déterminer k , b et d .

On trouve en effet au moyen des relations : (3_0) , (3_n) , (3_{2n})

$$k = \frac{2n(\lambda_n - \lambda_{2n})}{\lambda_0 + \lambda_{2n} - 2\lambda_n}$$

$$b = \frac{1}{e} \times \frac{2n\lambda_0(\lambda_n - \lambda_{2n})}{\lambda_0 + \lambda_{2n} - 2\lambda_n}$$

$$d = \frac{1}{e} \times \frac{\lambda_{2n}(\lambda_0 - \lambda_n) - \lambda_0(\lambda_n - \lambda_{2n})}{\lambda_0 + \lambda_{2n} - 2\lambda_n}$$

Le calcul de cette dernière expression permet de voir rapidement si $d = 0$, ou $d \neq 0$.

III. Application à l'étude de la biréfringence du quartz.

A titre d'application, nous avons repris la mesure de la biréfringence bien connue du quartz en utilisant le dispositif classique monté au moyen du spectrophotomètre de Jobin et Yvon.

La lame de quartz parallèle à l'axe optique a une épaisseur de 6.89 mm. Celle-ci a été mesurée au compas Palmer. On trouve des cannelures noires pour les longueurs d'onde indiquées dans la première colonne du tableau I.

En calculant par les formules (1_0) , (1_1) , $\dots (1_n)$, on trouve

$$k = \frac{n\lambda_n}{\lambda_0 - \lambda_n}$$

et en donnant à n des valeurs suffisamment élevées pour réduire l'influence de l'erreur sur $\lambda_0 - \lambda_n$, on obtient les valeurs k dans la supposition que la biréfringence du quartz ne présente pas de dispersion.

Si l'on choisit les valeurs successives 5, 10, 15, 20, 25, par exemple, pour n , on trouve les valeurs correspondantes 94.2, 94.8, 95.4, 95.5 pour k .

Tableau I.

λ en Å	n	k	$R^1)$	b	Valeur ²⁾ classique de C
6920	0	90	6228	9.039	
6850	1	91	6233	9.046	
6780	2	92	6237.6	9.053	
6710	3	93	6240.3	9.056	
6640	4	94	6241.6	9.059	
6571	5	95	6242.4	9.060	9.02
6506	6	96	6245.8	9.065	
6445	7	97	6251.6	9.073	
6382	8	98	6254.4	9.077	
6321	9	99	6257.8	9.082	
6260	10	100	6260.0	9.085	
6200	11	101	6262.0	9.088	
6141	12	102	6263.8	9.065	
6090	13	103	6272.7	9.103	
6032	14	104	6273.3	9.104	
5979	15	105	6278.0	9.111	
5928	16	106	6283.7	9.119	
5872	17	107	6283.0	9.118	9.1
5821	18	108	6286.7	9.124	
5770	19	109	6289.3	9.128	
5721	20	110	6293.1	9.133	
5671	21	111	6294.8	9.136	
5622	22	112	6296.6	9.138	
5577	23	113	6302.0	9.146	
5529	24	114	6303.0	9.147	
5486	25	115	6308.9	9.156	
5442	26	116	6312.7	9.162	
5400	27	117	6318.0	9.169	
5356	28	118	6320.0	9.172	9.211

Les formules (3_0) , $(3_1) \dots, (3_n)$ conduisent pour k à des valeurs différentes.

Pour $n = 10, 11, 12, 13, 14$, on trouve successivement

$k = 89, 89.5, 87.9, 92.5, 91$ dont la moyenne est 90.

L'effet de la dispersion est donc loin d'être négligeable. D'ailleurs, si l'on emploie pour $k_{\lambda=6920}$ la valeur 95, on obtient pour les biréfringences des valeurs en désaccord très net avec celles trouvées par d'autres méthodes.

La valeur $k = 90$ au contraire conduit à des chiffres tout à fait admissibles. Les biréfringences qu'on en déduit sont données au tableau I

1) En cent millièmes de mm.

2) Niggli, P., Lehrbuch der Mineralogie, Vol. II, page 409.

et peuvent être comparées directement avec les biréfringences admises jusqu'à présent.

IV. Méthode des cannelures dans le cas des cristaux présentant une dispersion de la biréfringence variable avec la longueur d'onde.

Lorsque la dispersion de la biréfringence devient trop élevée, notamment au voisinage d'une bande d'absorption du cristal¹⁾, il y a lieu de supposer existante une variation v de la dispersion avec la longueur d'onde.

Dans ce cas, les relations (1_0) , (1_1) , (1_2) , (1_3) , (1_n) , (1_{2n}) , (1_{3n}) deviennent

$$\begin{aligned} eb &= k\lambda_0 & (4_0) \\ e(b+d) &= (k+1)\lambda_1 & (4_1) \\ e(b+2d+v) &= (k+2)\lambda_2 & (4_2) \\ e(b+3d+3v) &= (k+3)\lambda_3 & (4_3) \\ e\left[b+nd+\frac{n(n-1)}{2}v\right] &= (k+n)\lambda_n & (4_n) \\ e\left[b+2nd+\frac{2n(2n-1)}{2}v\right] &= (k+2n)\lambda_{2n} & (4_{2n}) \\ e\left[b+3nd+\frac{3n(3n-1)}{2}v\right] &= (k+3n)\lambda_{3n} & (4_{3n}) \end{aligned}$$

De ces relations, on déduit

$$k = \frac{\lambda_{3n} + \lambda_n - 2\lambda_{2n}}{\lambda_0 - \lambda_{3n} - 3(\lambda_n - \lambda_{2n})} \times 3n \quad (A)$$

V. Application à la mesure de la biréfringence d'une lame (100) de $\text{CaPt}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Le platinocyanure de calcium hydraté cristallise dans le système orthorhombique et présente un clivage h^1 (100) très net qui permet d'obtenir des lamelles parallèles à ce plan d'une épaisseur très faible. Cette circonstance est heureuse étant donné la forte biréfringence du cristal. D'après V. Lang²⁾, Baumhauer³⁾ et Groth⁴⁾, le plan des axes optiques est parallèle à g^1 (010) et la bissectrice aiguë positive est perpendiculaire à p (001). Une vérification nous a permis de confirmer ces données.

1) Ceci n'est vrai que si cette bande d'absorption correspond à un dichroïsme c'est à dire si la limite de la bande varie avec la direction que l'on considère dans la lame.

2) v. Lang, S.-B. Akad. Wiss. Wien 81 (1858) 94.

3) Baumhauer, H., Z. Kristallogr. 44 (1908) 23.

4) Groth, P., Chem. Kryst. 1.

D'après Baumhauer qui a étudié les indices de réfraction par la méthode du prisme, la biréfringence d'une lame (100), qui contient n_z et n_m , est de

$$\begin{aligned} 70 & \text{ pour } \lambda = 6680 \text{ \AA} \\ 122.3 & \text{ » } \lambda = 5880 \text{ \AA} \\ 294.2 & \text{ » } \lambda = 5020 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La dispersion de la biréfringence est donc très marquée. En utilisant la même méthode que précédemment, on trouve pour une lame d'épaisseur 0.135 mm des cannelures noires pour les longueurs d'onde indiquées au tableau II.

Tableau II.

Cannelures pour $\lambda =$					λ	n	k	R	b
n	k	R	b						
7362	0	40	7362	54.5	5529	32	42	23222	172.0
7200	1	11	7920	58.7	5506	33	43	23673	175.4
7063	2	12	8475	62.8	5486	34	44	24138	178.8
6937	3	13	9018	66.8	5467	35	45	24601	182.2
6827	4	14	9558	70.8	5448	36	46	25061	185.1
6726	5	15	10089	74.7	5429	37	47	25516	189.0
6639	6	16	10622	78.7	5411	38	48	25973	192.1
6555	7	17	11143	82.5	5396	39	49	26440	195.3
6478	8	18	11660	86.4	5378	40	50	26890	199.2
6406	9	19	12171	90.1	5361	41	51	27311	202.5
6340	10	20	12680	93.9	5344	42	52	27789	205.3
6279	11	21	13186	97.7	5330	43	53	28249	209.2
6221	12	22	13686	101.4	5314	44	54	28696	212.6
6169	13	23	14189	105.1	5299	45	55	29144	215.9
6119	14	24	14686	108.8	5285	46	56	29596	219.2
6072	15	25	15180	112.4	5270	47	57	30039	222.5
6027	16	26	15670	116.1	5257	48	58	30491	225.8
5985	17	27	16159	119.7	5246	49	59	30951	229.2
5945	18	28	16646	123.3	5232	50	60	31392	232.5
5906	19	29	17127	126.9	5220	51	61	31842	235.8
5867	20	30	17601	130.4	5208	52	62	32290	239.2
5832	21	31	18079	133.9	5196	53	63	32735	242.5
5799	22	32	18557	137.5	5184	54	64	33178	245.8
5764	23	33	19021	140.9	5172	55	65	33618	249.0
5736	24	34	19502	144.4	5160	56	66	34056	252.3
5706	25	35	19971	147.9	5149	57	67	34498	255.6
5678	26	36	20440	151.4	5139	58	68	34945	258.8
5650	27	37	20905	154.8	5129	59	69	35390	262.1
5624	28	38	21371	158.3	5120	60	70	35840	265.5
5599	29	39	21836	161.8	5039	70	80	40312	298.6
5575	30	40	22300	165.2	4967	80	90	44703	331.1
5552	31	41	22763	168.6					

Les valeurs de k déterminées par la formule en prenant pour λ_0 successivement 7362, 7200, 7063 et en donnant à n la valeur 3 qui conduit à des valeurs suffisamment élevées de $\lambda_0 - \lambda_{3n} - 3(\lambda_n - \lambda_{2n})$ sont les suivantes :

λ_0	k	k pour $\lambda_0 = 7362 \text{ \AA}$
7362	9.43	9.43
7200	11.67	10.67
7063	11.03	9.03

La moyenne des nombres trouvés est 9.71 et la valeur de k à admettre pour $\lambda_0 = 7362$ est donc 10.

Les retards et les biréfringences de la lame, qui se calculent alors aisément, sont consignés au tableau II.

Ces chiffres confirment en tous points aux erreurs d'expérience près l'exactitude des résultats obtenus par Baumhauer. De plus, ils complètent dans tout le domaine de transparence du cristal la recherche effectuée par Baumhauer par la méthode du prisme. (Voir figure 1.)

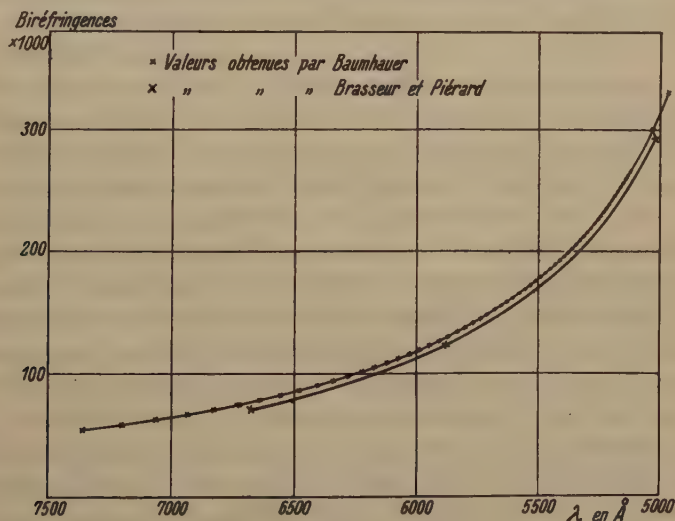


Fig. 1.

On pourrait généraliser la formule (A) dans le cas où la variation de la dispersion de la biréfringence n'est pas constante. Cette généralisation conduit toutefois à des calculs laborieux, que nous n'avons pas reproduits.

On peut encore sans difficulté appliquer les méthodes précédentes à la détermination du pouvoir rotatoire des cristaux.

Institut de physique de l'Université de Liège.

Reçu le 23 avril 1934.

Tensoren und Kristallsymmetrie.

Von

C. Hermann in Stuttgart.

Es wird eine Methode angegeben, um den Einfluß der Kristallsymmetrie auf alle Materialkonstanten von Tensorcharakter beliebiger Stufe abzuleiten (verschwindende Tensorkomponenten; Anzahl der linear unabhängigen Komponenten; lineare Beziehungen zwischen den übrigen Komponenten). Das Mittel dazu bildet eine geeignete — im allgemeinen komplexe — Wahl der Koordinatenachsen.

§ 1. Ziel der Arbeit.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf eine sehr zahlreiche Gruppe von Materialkonstanten, nämlich alle diejenigen, die eine Proportionalität zwischen einer willkürlichen Einwirkung auf die Materie und ihrer Rückwirkung vermitteln. Derartige Konstanten sind z. B. die spezifische Wärme c_p ($u = c_p \cdot \Delta T$), die Dielektrizitätskonstante ϵ ($\mathfrak{D} = \epsilon \mathfrak{E}$), die elektrische Leitfähigkeit σ ($i = \sigma \mathfrak{E}$), der thermische Ausdehnungskoeffizient α ($\Delta l/l = \alpha \Delta T$) oder die elastische Kompressibilität c ($\Delta V/V = c \cdot \Delta p$). Derartige Konstanten sind in isotroper Materie im allgemeinen gewöhnliche (skalare) Zahlgrößen und invariant gegen die Wahl des Koordinatenkreuzes. In anisotroper Materie dagegen, in Kristallen, smektischen oder nematischen Körpern oder in Gläsern in anisotropem Spannungszustand werden sie in mannigfacher Weise richtungsabhängig. Unter den genannten Größen bleibt allein die spezifische Wärme invariant gegen Koordinatentransformationen, eine »skalare« Größe, während ϵ , σ und α sich wie Tensoren zweiter Stufe verhalten und c gar wie eine Komponente eines Tensors vierter Stufe.

Es kommt vor, daß zwischen Einwirkung und Rückwirkung keine genaue Proportionalität mehr besteht, daß etwa die spezifische Wärme von der Temperatur abhängig wird, oder daß die elektrische Polarisierung der Materie einen Sättigungswert nicht überschreiten kann. Dann ist es aber oft noch möglich, daß Gesetz in Form einer Potenzreihe nach den Komponenten der Einwirkung zu schreiben, wobei dann sämtliche Koeffizienten der Reihenentwicklung Tensoren, im allgemeinen verschiedener Stufen, darstellen. Erst wo eine derartige Beschreibung nicht mehr ausreicht, wie bei Spaltungs- oder Gleitvorgängen, versagt die Beschreibung eines Naturgesetzes durch tensorielle Materialkonstanten.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die einzelne Materialkonstante im allgemeinen nur eine Unterscheidung zwischen gewissen Gruppen von

Kristallklassen erlaubt, dagegen für solche Kristallklassen, die der gleichen Gruppe angehören, genau den gleichen Bedingungen unterworfen ist. Unter den angeführten Eigenschaften erlaubt z. B. die spezifische Wärme keine Unterscheidung irgendwelcher Symmetrieklassen voneinander. Die Dielektrizitätskonstante (ebenso wie die daraus abzuleitende optische Doppelbrechung) und die thermische Ausdehnung gestatten die Unterscheidung von 5 Gruppen: die triklone, monokline, rhombische, einachsige und reguläre Gruppe, wobei die einachsige Gruppe sämtliche Kristallklassen mit einer einzigen Dreh- oder Drehspiegelachse von der Zähligkeit 3, 4 oder 6 umfaßt. Die Leitfähigkeit, die ebenso wie die beiden genannten Eigenschaften ein Tensor zweiter Stufe ist, erlaubt außerdem noch unter den einachsigen Klassen solche mit horizontalen Nebenachsen oder vertikalen Spiegelebenen von den übrigen zu unterscheiden. So teilt jede tensorielle Materialeigenschaft die Kristallklassen in eine Anzahl von unterscheidbaren Gruppen ein, die im allgemeinen noch eine Anzahl von verschiedenen, durch diese Eigenschaft nicht unterscheidbaren, Kristallklassen enthalten.

Die folgende Untersuchung soll einen Überblick geben über diese Art der Einteilung durch Eigenschaften, die durch Tensoren beliebiger Stufe beschrieben werden, und sie soll ferner die Beziehungen zwischen den Tensorkomponenten ableiten, die durch die Symmetrieelemente des Kristalles gefordert werden.

Die Ergebnisse der Arbeit werden in den meisten Einzelfällen nichts Neues sein. Voigt¹⁾ hat in seinem Buch derartige Formeln für zahlreiche Fälle durchgerechnet. Seine Idee ist die, daß er aus den Tensorkomponenten Skalare ableitet, meist Energie- oder Leistungsgrößen, und für diese Skalare Invarianz gegenüber den Symmetrieeoperationen des Kristalles fordert. Eine Schwierigkeit bei seinen Überlegungen besteht darin, daß man in jedem Falle wieder von neuem ein geeignetes Skalar suchen muß und daß man dann meist noch nicht sicher ist, ob die Invarianz dieses Skalars zugleich auch alle Invarianzeigenschaften mit sich bringt, die man naturgemäß für den ganzen Tensor fordern muß. Wir werden daher im folgenden die Invarianzbedingung nicht nur für ein derartiges Skalar aufsuchen sondern für jede Tensorkomponente im einzelnen, und wir werden zweitens einen Kalkül benutzen, der von der Stufe des Tensors solange wie möglich unabhängig bleibt, und erst zum Schluß an einer leicht übersehbaren Stelle diese Stufe einführt. Auf diese Weise bekommt man eine Anzahl von Sätzen über die Unterscheidbarkeit von Kristallklassen durch Tensoren verschiedener Stufe.

1) Voigt, W., Lehrbuch der Krystallphysik, Leipzig 1928.

§ 2. Schreibweise.

Die hier benutzte Symbolik für die Tensorrechnung ist beispielsweise in dem Buche von H. Weyl¹⁾ zu finden: Ein Tensor n -ter Stufe im dreidimensionalen Raum läßt sich zerlegen in 3^n Komponenten nach einem beliebigen Achsenkreuz von 3 linear unabhängigen Vektoren $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$. Man bezeichnet die Komponenten durch einen Grundbuchstaben für den Tensor und n Indizes, die unabhängig voneinander die Werte 1, 2, 3 durchlaufen können. Dabei ist zu unterscheiden zwischen kovarianten und kontravarianten Indizes: Geht man nämlich von einem Vektortripel α_i über zu einem anderen Tripel α'_i durch die Transformation

$$\alpha'_i = \sum_k \beta_i^k \alpha_k \quad (1)$$

oder deren Umkehrung

$$\alpha_i = \sum_k \gamma_i^k \alpha'_k, \quad (2)$$

so transformieren sich die Tensorkomponenten gleichzeitig linear. Dabei tritt für jeden Index i des Tensors ein Faktor β_i^k oder γ_i^k in die Transformationsgleichung ein. Je nachdem, welcher dieser beiden Fälle vorliegt, heißt der Tensor in bezug auf den betrachteten Index kovariant oder kontravariant²⁾. Das einfachste Beispiel für kontravariante Vektorkomponenten ist die gewöhnliche Schreibweise des Ortsvektors x :

$$x = \sum_i x^i \alpha_i = \sum_i x'_i \alpha'_i. \quad (3)$$

Denn hier gilt

$$x'^i = \sum_k \gamma_i^k x^k. \quad (4)$$

Dagegen stellen die Millerschen Indizes einer Ebene kovariante Vektorkomponenten dar, denn es gilt

$$h'_i = \sum_k \beta_i^k h_k. \quad (5)$$

Ein Tensor zweiter Stufe, der in beiden Indizes kovariant ist, ist der sogenannte metrische Grundtensor g_{ik} , der es gestattet, die Länge des Vektors x aus seinen kontravarianten Komponenten zu berechnen:

$$|x|^2 = \sum_{ik} g_{ik} x^i x^k. \quad (6)$$

1) Weyl, H., Raum, Zeit und Materie. 5. Aufl. Berlin 1923. S. 30ff.

2) Die Bezeichnungen »kovariant« und »kontravariant« sind im Grunde relativ zu verstehen: Zwei Größen können sich zueinander ko- oder kontravariant transformieren. Gebraucht man die Ausdrücke absolut, wie hier, so setzt man stillschweigend eine Normalgröße fest, von der aus man die Kovarianz oder Kontravarianz beurteilt. Als solche Normalgrößen sind hier, wie bei Weyl, die Achsenvektoren gewählt. In der Literatur findet man gelegentlich auch die umgekehrte Benennung, die durch die Wahl der Punktkoordinaten zu Normalgrößen entsteht.

Ein Tensor zweiter Stufe, der in beiden Indizes kontravariant ist, vermittelt in entsprechender Weise für 3 Millersche Indizes h_i den Netzebenenabstand d :

$$\frac{1}{d^2} = \sum_{ik} g^{ik} h_i h_k. \quad (7)$$

Als physikalische Materialkonstanten treten meist solche Tensoren zweiter Stufe auf, die in einem Index kovariant, im andern kontravariant sind. Z. B. gilt für die Dielektrizitätskonstante:

$$\mathfrak{D}^i = \sum_{ik} \epsilon_k^i \mathfrak{E}^k \quad (8)$$

(denn die \mathfrak{E}^i und \mathfrak{D}^i als Vektorkomponenten, bezogen auf die Achsen a_i , transformieren sich beide kontravariant).

Führt man die Achsentransformation (1) aus, so erhält man für diese Tensoren:

$$g'_{ik} = \sum_{mn} g_{mn} \beta_i^m \beta_k^n; \quad g'^{ik} = \sum_{mn} g^{mn} \gamma_m^i \gamma_n^k; \quad \epsilon'^i_k = \sum_{mn} \epsilon_n^m \gamma_m^i \beta_k^n. \quad (9)$$

In ähnlicher Weise ist auch bei Tensoren höherer Stufe zwischen kovarianten und kontravarianten Indizes zu unterscheiden. Im Symbol wird dieser Unterschied dadurch ausgedrückt, daß kovariante Indizes unten, kontravariante oben an den Grundbuchstaben angefügt werden.

Multipliziert man zwei Tensoren von m -ter und n -ter Stufe derartig miteinander, daß man jede Komponente des einen mit jeder des anderen multipliziert, so erhält man 3^{m+n} Produkte, die zusammen die Komponenten eines Tensors $(m+n)$ -ter Stufe bilden. Häufiger als diese Multiplikation kommt aber eine andere vor, bei der nur solche Produkte gebildet werden, für die wenigstens ein oberer Index des einen Tensors mit einem unteren des anderen identisch ist, und bei der hinterher über diesen gemeinsamen Index summiert wird. Dabei entsteht, wenn nur je ein Index so behandelt wird, ein Tensor $(m+n-2)$ -ter Stufe; wenn es mehrere Indizes sind, $(m+n-4)$ -ter, $(m+n-6)$ -ter usw. Stufe. Beispiele sind die Transformationsgleichungen (4), (5), (9), oder die Definition der Dielektrizitätskonstante (8). Dies ist die sogenannte verjüngende Multiplikation zweier Tensoren. Der Grund, warum sich hierbei die Stufe des Tensors verringert, ist der, daß bei dem Übergang von den Achsen a_i auf a'_i für den einen Index der Faktor β'_i , für den anderen der Faktor γ_j^k in das Produkt eingeht und dieses dann über j summiert werden soll. Nun erhält man aber durch Einsetzen von (2) in (1) und Vergleichen der Vektorkomponenten sofort

$$\sum_j \beta'_i \gamma_j^k = \delta_i^k = \begin{cases} 1 & \text{für } i = k \\ 0 & \text{für } i \neq k \end{cases}. \quad (10)$$

Daher verschwinden bei der Summation diese beiden Transformationskomponenten und der Grad der Gesamttransformation in den β_i^k und γ_i^k wird um 2 verringert.

Kommen in einem solchen Produkt alle Indizes einmal oben und einmal unten vor und wird über sie summiert, so erhält man eine skalare Größe, die invariant sein muß gegenüber jeder Koordinatentransformation. Beispiele sind etwa die Vektorlänge (6) oder der Netzebenenabstand (7).

Wegen der Häufigkeit dieser verjüngenden Multiplikation soll im folgenden die Regel gelten, daß das Summationszeichen weggelassen werden kann, wenn der Summationsindex in dem Ausdruck einmal unten und einmal oben vorkommt. Nach dieser Übereinkunft wird daher (6) oder (8) geschrieben werden können

$$|\mathfrak{E}|^2 = g_{ik} x^i x^k \quad (6') \quad \mathfrak{D}^i = \varepsilon_k^i \mathfrak{E}^k. \quad (8')$$

Im ersten Fall ist auf Grund dieser Abkürzungsregel das Zeichen \sum_{ik} im zweiten Σ hinzuzudenken.

§ 3. Beeinflussung der Tensoren durch Symmetrieelemente.

Stellt die Transformationsmatrix β_i^k eine der Symmetrieeoperationen des Kristalles dar, so muß nach der Transformation ein Naturgesetz genau so lauten wie vorher, da ja die Drehung oder Spiegelung eines Kristalles an einem seiner Symmetrieelemente jeden Materieteil durch einen völlig gleichwertigen ersetzt. Daher muß für einen beliebigen Tensor n -ter Stufe $\iota_{ikl}^{pq} \dots$ in allen Komponenten die Beziehung gelten:

$$\iota_{ikl}^{pq} \dots = \iota_{ikl}^{pq} \dots = \iota_{ikl}^{pq} \dots \cdot \beta_i^i \beta_k^k \beta_l^l \gamma_p^p \gamma_q^q \dots \quad (11)$$

Das ist ein System von 3^n linearen homogenen Gleichungen für die 3^n Tensorkomponenten $\iota_{ikl}^{pq} \dots$; es hat außer der trivialen Lösung, daß alle Tensorkomponenten verschwinden, nur dann weitere Lösungen, wenn die Determinante verschwindet. Die Überlegungen bleiben auch dann richtig, wenn aus Gründen der Definition oder des Energieprinzips die Tensorkomponenten gewisse Symmetriebeziehungen erfüllen, z. B. invariant sind gegenüber gewissen Indexvertauschungen. Dadurch werden freilich einige der Gleichungen einander gleich, gleichzeitig aber nimmt auch die Zahl unabhängiger Unbekannter im gleichen Maße ab, so daß die Zahlen der Gleichungen und Unbekannten einander gleich bleiben. Verschwindet nun die Determinante vom Grade s , so sind s von den Größen $\iota_{ikl}^{pq} \dots$ voneinander unabhängig und können beliebige Werte annehmen.

Die übrigen sind aber durch diese s bestimmt. Das Problem der Beziehungen zwischen den Tensorkomponenten, die durch die Symmetrieelemente gefordert werden, ist damit zurückgeführt auf die Diskussion der Determinante von solchen Gleichungssystemen, wie sie in (11) dargestellt sind.

Hierbei ist noch eine Unterscheidung von Bedeutung: Es gibt physikalische Eigenschaften (z. B. das optische Drehungsvermögen oder ein magnetisches Moment), die beim Übergang von einem Rechts- zu einem Linkskoordinatensystem ihr Vorzeichen ändern. Derartige Eigenschaften können den Charakter von Tensoren beliebiger Stufe haben. Die Bedingungsgleichungen lauten für solche Tensoren nur dann wie (11), wenn β_i^k eine Drehung des Kristalls darstellt; dagegen haben sie für Spiegelungen oder Drehspiegelungen die Gestalt:

$$-t_{IKL}^{PQ} \dots = t_{ikl}^{pq} \dots \beta_I^i \beta_K^k \beta_L^l \gamma_P^p \gamma_Q^q \dots \quad (11')$$

Tensoren, für welche bei beliebigen Symmetrieelementen die Gleichung (11) gilt, heißen *polar*, solche, bei denen sich zugleich mit dem Schraubungssinn des Koordinatenkreuzes das Vorzeichen ändert, so daß für Symmetrieelemente zweiter Art (11') gilt, heißen *axial*.

§ 4. Einführung komplexer Achsen.

Die Diskussion der Determinanten von (11) oder (11') ist sehr schwierig, solange man von willkürlichen Achsensystemen ausgeht und daher bei der Transformation die Größen β_i^k und γ_i^k ganz unübersichtliche Werte annehmen können. Dagegen würde sie sehr einfach, wenn es gelänge, die Achsen so zu wählen, daß β_i^k und damit zugleich γ_i^k zu Diagonalmatrizen würden. Denn damit würde von der ganzen n -fachen Summe auf der rechten Seite der Gleichungen nur der eine Term übrig bleiben, wo alle $iklpq$ den entsprechenden Indizes der linken Seite $IKLPQ$ gleich wären. Um das zu erreichen, ist es nur nötig, solche Richtungen zu suchen, die bei der Transformation β_i^k in sich selbst übergehen, und die Koordinatenachsen in diese Richtungen zu legen. Es gilt somit, Achsen

$$\mathfrak{A}_i = A_i^k \alpha_k \quad (12)$$

zu finden, derart, daß

$$\mathfrak{A}'_i = \lambda \mathfrak{A}_i \quad (13)$$

wird. Nun ist

$$\mathfrak{A}'_i = A_i^k \alpha'_k = A_i^l \beta_l^k \alpha_k, \quad (14)$$

d. h.

$$A_i^l \beta_l^k \alpha_k = \lambda A_i^k \alpha_k \quad (15)$$

oder, durch Vergleichen der Koeffizienten bei den 3 unabhängigen Vektoren α_k :

$$A_i^l \beta_i^k = \lambda A_i^k. \quad (15')$$

Das sind 9 lineare homogene Gleichungen für die 9 Unbekannten A_i^k . Man sieht aber sofort, daß immer nur 3 von diesen Unbekannten miteinander gekoppelt sind, nämlich diejenigen mit dem gleichen unteren Index i , und daß im übrigen das Gleichungssystem identisch ist für die 3 möglichen Indizes i . Man kann daher ein beliebiges dieser 3 Systeme von je 3 Gleichungen herausgreifen. Zur Auflösung muß die Determinante verschwinden, d. h. es muß eine algebraische Gleichung dritten Grades in λ aufgelöst werden. Diese kann drei reelle oder eine reelle und zwei konjugiert komplexe Wurzeln haben. Wenn es sich um kristallographische Symmetrioperationen β_i^k handelt, die nach einer endlichen Zahl von Ausführungen wieder zur Ausgangslage zurückführen sollen, so erkennt man außerdem aus (13), daß nur Einheitswurzeln für die drei Werte λ in Frage kommen können. Es gibt daher nur zwei wesentlich verschiedene komplexe Typen von Symmetrieelementen, die Drehachse: $\lambda_1 = e^{i\varphi}$; $\lambda_2 = e^{-i\varphi}$; $\lambda_3 = +1$ und die Drehspiegelachse: $\lambda_1 = e^{i\varphi}$; $\lambda_2 = e^{-i\varphi}$; $\lambda_3 = -1$. φ ist dabei der Winkel des Drehungsbetrages und muß für die n -zählige Dreh- oder Drehspiegelachse den Wert $\frac{2\pi}{n}$ annehmen, so daß nach n -facher Anwendung die Achsen \mathfrak{A}_1 und \mathfrak{A}_2 in die Ausgangslage zurückgeführt werden. Außerdem gibt es noch drei reelle Möglichkeiten für die λ_i : die zweizählige Drehachse $(-1, -1, +1)$, die Spiegelebene $(+1, +1, -1)$, und das Symmetriezentrum $(-1, -1, -1)$, die im übrigen mit $\varphi = 0$ oder π aus den komplexen Möglichkeiten hervorgehen.

Setzt man die drei so gefundenen λ -Werte in (15') ein, so erhält man drei Verhältnisse $A_i^1 : A_i^2 : A_i^3$, wobei man jetzt einfach das aus λ_1 gewonnene Verhältnis den Größen A_1^k zuschreiben wird, und entsprechend aus λ_2 die Größen A_2^k und aus λ_3 die A_3^k bestimmt. Die absolute Größe der A_i^k kann willkürlich festgelegt werden, etwa durch die Bedingung, daß $|\mathfrak{A}_1|^2 = |\mathfrak{A}_2|^2 = |\mathfrak{A}_3|^2 = 1$ sein soll. Man gewinnt so einen, im allgemeinen komplexen, Transformationstensor A_i^k . Die umgekehrte Transformation sei α_i^k , also

$$\mathfrak{A}_i = A_i^k \alpha_k \quad (16)$$

$$\alpha_i = \alpha_i^k \mathfrak{A}_k. \quad (16')$$

Dann transformieren sich alle Tensorgrößen auf die komplexen Achsen \mathfrak{A}_i nach den bereits angegebenen Transformationssätzen (große Buchstaben sind immer bezogen auf die komplexen, kleine auf die reellen Achsen):

$$T_{IKL}^{PQ} \dots = t_{ikl}^{pq} \dots A_I^i A_K^k A_L^l a_p^P a_q^Q \dots \quad (17)$$

und

$$t_{IKL}^{PQ} \dots = T_{ikl}^{pq} \dots a_I^i a_K^k a_L^l A_p^P A_q^Q \dots \quad (17')$$

Mit diesen Gleichungen kann man jederzeit von den bequemen aber unanschaulichen komplexen Achsen \mathfrak{A}_i zu den anschaulichen Achsen a_i zurückkehren.

Die Transformationsmatrizen β_i^k und γ_i^k transformieren sich beim Übergang zu den komplexen Achsen in folgender Weise:

$$B_i^k = \beta_m^n A_i^m a_n^k = \begin{cases} \lambda_i & \text{wenn } i = k \\ 0 & \text{wenn } i \neq k \end{cases}$$

$$\Gamma_i^k = \gamma_m^n A_i^m a_n^k = \begin{cases} (\lambda_i)^{-1} & \text{wenn } i = k \\ 0 & \text{wenn } i \neq k \end{cases}$$

Bezogen auf die komplexen Achsen erhält man somit aus (11) und (11'): für polare Tensoren:

$$T_{ikl}^{pq} \dots = \{ T_{ikl}^{pq} \dots \lambda_i \lambda_k \lambda_l (\lambda_p)^{-1} (\lambda_q)^{-1} \dots \} \quad (18)$$

für axiale Tensoren¹⁾:

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 T_{ikl}^{pq} \dots = \{ T_{ikl}^{pq} \dots \lambda_i \lambda_k \lambda_l (\lambda_p)^{-1} (\lambda_q)^{-1} \dots \} \quad (18')$$

wobei durch die Einklammerung der rechten Seiten angedeutet wird, daß hier trotz der Wiederholung der Indizes nicht summiert werden soll.

Wir haben also eine völlige Entkoppelung der Tensorkomponenten $T_{ikl}^{pq} \dots$ erreicht. Jede Komponente ist für sich Koeffizient einer einzigen homogenen Gleichung mit einer Unbekannten und kann nur dann von Null verschieden sein, unabhängig von den andern, wenn das Produkt der λ_i auf beiden Seiten der Gleichung denselben Wert hat. Kommen auf beiden Seiten verschiedene Faktoren heraus, so läßt sich die Gleichung nur erfüllen, wenn die betreffende Tensorkomponente verschwindet.

Wenn also ein Tensor von gegebener Stufe, gegebener Verteilung von kovarianten und kontravarianten Indizes und gegebenem polarem bzw. axialem Charakter vorliegt, so kann man die Einwirkung eines Symmetrieelementes auf seine Komponenten einfach dadurch bestimmen, daß man die verschiedenen möglichen Produkte der λ_i bildet und vergleicht, für welche Achsenkombinationen sie die Gleichungen (18) bzw. (18') identisch erfüllen und für welche nicht.

1) Das Produkt $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$ hat für Symmetrieoperationen erster Art den Wert + 1, für solche zweiter Art den Wert - 1. In der hier angegebenen Form sind daher die beiden Formen enthalten, welche die Gleichung für die beiden Arten von Symmetrieelementen annehmen kann.

§ 5. Sätze über Tensoren in symmetrischen Räumen.

Wir betrachten zunächst das Symmetriezentrum, $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = -1$. Auf der rechten Seite der Gleichungen (18) und (18') hat dann die Tensorkomponente den Faktor $+1$ oder -1 , je nachdem die Stufe des Tensors gerade oder ungerade ist. Auf der linken Seite steht im polaren Fall immer der Faktor $+1$, im axialen immer -1 . Die Gleichungen werden also identisch erfüllt für alle Tensorkomponenten von polaren Tensoren gerader Stufe oder axialen ungerader Stufe. Dagegen sind für polare Tensoren ungerader und axiale gerader Stufe die Faktoren rechts und links immer verschieden, in diesen Fällen müssen daher sämtliche Tensorkomponenten verschwinden. Hinsichtlich der Einwirkung des Symmetriezentrums kann man somit zwei Arten von Tensoren unterscheiden: solche, die gar nicht dadurch beeinflusst werden, z. B. Dielektrizitätskonstante, Elastizitätskonstanten, elektrische und Wärmeleitfähigkeit (polare gerade Tensoren), Pyro- und Piezomagnetismus (axial ungerade) und solche, die bei Anwesenheit eines Symmetriezentrums in allen Komponenten identisch verschwinden, z. B. Pyro- und Piezoelektrizität (polar ungerade) oder optisches Drehungsvermögen (axial gerade).

Als zweites Element werde die Spiegelebene untersucht. $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$; $\lambda_3 = -1$. Die linke Seite der Gleichung für axiale Tensoren hat den Faktor -1 . Man erkennt, daß für polare Tensoren alle die Komponenten von 0 verschieden sein können, für welche die Anzahl der Indizes 3 gerade ist, während für axiale Tensoren nur Komponenten mit ungerader Zahl der Indizes 3 vorkommen. Vollständig vernichtet wird durch eine einzelne Spiegelebene kein Tensor.

Als nächstes Symmetrieelement untersuchen wir die Drehachse, $\lambda_1 = e^{i\varphi}$, $\lambda_2 = e^{-i\varphi}$, $\lambda_3 = +1$. Die Gleichungen für polare und axiale Tensoren sind identisch. Eine Unterscheidung zwischen beiden ist daher hier nicht nötig. Auf der linken Seite steht bei allen Tensorkomponenten der Faktor $+1$. Es handelt sich also darum, auf der rechten Seite solche Kombinationen der λ_i zu finden, die das dort stehende Produkt ebenfalls zu $+1$ machen. Nun sieht man unter allen Umständen eine Art von Möglichkeiten, dieses Ziel zu erreichen: Es sei $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ die Anzahl der oberen Indizes 1, 2 und 3, ebenso u_1, u_2 und u_3 die der entsprechenden unteren Indizes. Dann sieht man sofort, daß das Produkt auf der rechten Seite $+1$ wird, wenn $\alpha_1 + u_2 = \alpha_2 + u_1$ ist. Denn jeder obere Index 1 und jeder untere 2 bedeutet eine Multiplikation der Tensorkomponente mit $e^{i\varphi}$, jeder obere Index 2 oder untere 1 bedeutet eine solche mit $e^{-i\varphi}$. Sind gleich viele derartige Faktoren vorhanden, so ist das Produkt 1.

Über die Anzahl von Indizes 3 oben oder unten sagt diese Bedingung nichts aus. Insbesondere braucht kein Term zu verschwinden, bei dem die beiden angegebenen Summen 0 sind, d. h. bei dem alle Indizes 3 sind. Eine gewöhnliche n -zählige Drehachse erzwingt daher für keinen Tensor völliges Verschwinden. Stellt man die Multiplikation mit den Einheitswurzeln $e^{i\varphi}$ als Drehungen auf dem Einheitskreis dar, so sind die bisher erwähnten Indexkombinationen dadurch gekennzeichnet, daß man gleich viel Drehungen um den Winkel φ im Uhrzeigersinn wie entgegengesetzt dazu auszuführen hat. Man kommt dadurch naturgemäß schließlich wieder auf den Punkt 1 zurück, unabhängig von der Größe des Winkels φ , z. B. auch für Achsen von vollendeter Zylindersymmetrie, wie sie in den flüssigen Kristallen oft vorkommen.

Weitere Tensorkomponenten, die durch die eben entwickelten Bedingungen nicht dargestellt werden, können erlaubt sein, wenn für $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ ein bestimmter Wert vorgegeben ist, und die Anzahl von Faktoren groß genug ist, um mit Drehungen um diesen Winkel den Einheitskreis ein oder mehrere Male vollständig zu umlaufen. Man sieht dabei sofort, daß hierzu mindestens n Schritte nötig sind, d. h., daß die n -zählige Drehachse sich von der Zylindersymmetrie nur dann unterscheiden läßt, wenn die Stufe des Tensors mindestens n ist, da nur dann genügend viele Faktoren zur Verfügung stehen, um neue Koeffizienten von Tensorkomponenten zu 1 zu machen. Das ist der Grund, warum man mit Hilfe der Tensoren zweiter Stufe, etwa der Dielektrizitätskonstante oder der elektrischen Leitfähigkeit, zwar die Systeme mit höchstens zweizähligen Achsen, das trikline, monokline und rhombische System voneinander unterscheiden kann, warum aber die sämtlichen einachsigen Systeme unabhängig von ihrer Achsenzähligkeit sich gleich verhalten, nämlich zylindersymmetrisch, und warum das kubische System mit seinen immer vorhandenen vier trigonalen Achsen für diese Eigenschaften isotrop erscheint. Für die Piezoelektrizität dagegen, einen Tensor dritter Stufe, unterscheidet sich schon das trigonale System merklich vom tetragonalen und hexagonalen, diese beiden untereinander aber nicht. Im kubischen System verhalten sich die Klassen, deren höchste Drehachsen dreizählig sind, noch nicht isotrop; erst die beiden kubischen Klassen mit drei vierzähligen Drehachsen zeigen die Eigenschaften isotroper Körper.

Schließlich soll noch die allgemeine Drehspiegelachse betrachtet werden: $\lambda_1 = e^{i\varphi}$, $\lambda_2 = e^{-i\varphi}$, $\lambda_3 = -1$. Hier steht wieder, wie beim Zentrum und der Spiegelebene, für polare Tensoren auf der linken Seite der Faktor 1, für axiale der Faktor -1 . Man erkennt daher, daß für

Achsen beliebig hoher Zähligkeit, also mit beliebig kleinem φ , im Falle von polaren Tensoren gerader Stufe und von axialen ungerader Stufe genau die gleichen Bedingungen gelten wie für die Drehachsen, daß dagegen für axiale Tensoren gerader oder polare ungerader Stufe hinreichend hohe Drehspiegelachsen alle Komponenten verschwinden lassen. Die höchste Drehspiegelachse gerader Zähligkeit, die sich von der Zylindersymmetrie unterscheiden läßt, hat für polare Tensoren die Zähligkeit $2(n-1)$, für axiale $2n$, während sich die ungerade Drehspiegelachse immer aus einer Drehachse und einer Spiegelebene zusammensetzen läßt und daher gleichzeitig den Sätzen für diese beiden Arten von Symmetrieelementen gehorcht.

§ 6. Zusammengesetzte Symmetrieklassen; Rücktransformation auf reelle Achsen.

Im vorigen Paragraphen sind die Einwirkungen der einfachen Symmetrieelemente auf die Tensorkomponenten untersucht worden. Unter den Klassen mit zusammengesetzter Symmetrie ist ein Teil ohne weiteres nach der gleichen Methode zu behandeln, nämlich die sogenannten »kommutativen« Klassen, bei denen alle Symmetrieelemente gleichzeitig »auf Hauptachsen transformiert«, d. h. durch Diagonalmatrizen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ dargestellt werden können. Es sind dies alle Klassen des triklinen, monoklinen und rhombischen Systems, ferner diejenigen einachsigen Klassen, die außer einer beliebigen Dreh- oder Drehspiegelachse höchstens noch ein Symmetriezentrum und eine horizontale Spiegelebene besitzen. Sobald eine Achse von höherer Zähligkeit als 2 von einer anderen beliebigen Achse oder einer Spiegelebenennormale unter einem endlichen Winkel geschnitten wird, kann man nicht mehr sämtliche Symmetrieelemente der Klasse mit einem einzigen System von komplexen Achsen behandeln. Man muß vielmehr die komplexen Achsen für die verschiedenen Symmetrieelemente in verschiedener Weise wählen, und nachher diese Achsensysteme auf das gleiche reelle System transformieren und alle Einschränkungen und Beziehungen, die durch irgendeines der Symmetrieelemente gefordert werden, in das Gesamtergebn übernehmen.

Die bequemste Art, um von den hier benutzten komplexen Achsen ins Reelle zurückzukehren, besteht im Übergang auf ein kartesisches Achsenkreuz aus 3 gleich langen, aufeinander senkrechten Achsen α_i . Die entsprechende Transformation ist¹⁾

1) In Band 23 des Handbuchs der Physik, Kap. 4, von P. P. Ewald, S. 218, wo ich die gleiche Transformation benutzt habe, ist mir der Fehler unterlaufen,

$$\begin{aligned}
 a_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_2) & \mathfrak{A}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_1 + i a_2) \\
 a_2 &= \frac{-i}{\sqrt{2}} (\mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2) & \mathfrak{A}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_1 - i a_2) \\
 a_3 &= \mathfrak{A}_3 & \mathfrak{A}_3 &= a_3
 \end{aligned}
 \tag{19}
 \tag{19'}$$

Geht man von einem solchen kartesischen Achsenkreuz a_i aus, so haben die in (16), (16') und (17), (17') benutzten Transformationsmatrizen die Werte:

$$\begin{aligned}
 A_1^1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}; & A_1^2 &= \frac{i}{\sqrt{2}}; & A_2^1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}; & A_2^2 &= \frac{-i}{\sqrt{2}}; & A_3^3 &= 1 \\
 a_1^1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}; & a_1^2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}; & a_2^1 &= \frac{-i}{\sqrt{2}}; & a_2^2 &= \frac{i}{\sqrt{2}}; & a_3^3 &= 1
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

Alle übrigen A_i^k und $a_i^k = 0$.

Man benutzt nun am besten das Gleichungssystem (17), indem man links alle T_{IKL}^{PQ} einsetzt, die verschwinden müssen. Man findet so, daß jeder Nullstelle im T -Tensor eine lineare Beziehung zwischen den Komponenten des t -Tensors im reellen Raum entspricht. Gelegentlich ist es freilich auch nützlich, das System (17') zu benutzen und explizite die reellen Größen t_{iki}^{pq} aus den nicht verschwindenden Komponenten von T zu berechnen. Doch sind dann die linearen Beziehungen zwischen den t -Komponenten versteckter und nicht so leicht zu entdecken.

Die Transformation mit Hilfe der Gleichungen (17) hat außerdem den Vorteil, daß man dabei bekannte Symmetrieeigenschaften des Tensors t ohne weiteres mitbenutzen kann. Es läßt sich bekanntlich aus dem Energieprinzip ableiten, daß der Deformationstensor, der bei der Elektrostriktion auftritt, keine Drehung enthalten darf, d. h. daß er gegen eine Vertauschung seiner beiden Indizes invariant sein muß (wenigstens wenn man sich auf ein kartesisches Achsenkreuz bezieht). Das gleiche gilt dann für die entsprechenden beiden Indizes des Tensors dritter Stufe der Elektrostriktion und des inversen der Piezoelektrizität. Ebenso läßt sich aus dem Energiesatz ableiten, daß der Tensor der Dielektrizitätskonstante bezogen auf kartesische Koordinaten gegen Vertauschung der beiden Indizes invariant sein muß. Ähnliche Beziehungen bestehen bei den meisten physikalisch bedeutungsvollen Tensoren. Man wird daher solche Tensorkomponenten t_{iki}^{pq} , die einander gleich oder eventuell entgegengesetzt gleich sein müssen, gleich bei der Transformation daß ich nicht die beabsichtigte Transformation angegeben habe sondern die inverse. Ich bitte daher die Benutzer dieses Artikels, in dem Gleichungssystem (15) die großen und kleinen a miteinander zu vertauschen.

zusammenfassen. Die entsprechenden Beziehungen zwischen den Komponenten von T sind weit schwieriger zu durchschauen, am einfachsten noch, indem man die Linearformen der rechten Seiten von (17') für die betreffenden Komponenten von t einander gleichsetzt.

§ 7. Beispiel: Der Elastizitätstensor.

Um die Art der Tensorberechnung mit der hier beschriebenen Methode anschaulich zu machen, soll ein spezielles Beispiel durchgerechnet werden, nämlich der Elastizitätstensor für die verschiedenen unterscheidbaren Gruppen von Kristallklassen und für den isotropen Körper. Bei der Elastizität handelt es sich, solange das Hookesche Gesetz erfüllt ist, um eine lineare Beziehung zwischen einem Spannungs- und einem Deformationstensor. Die Spannung wird dadurch beschrieben, daß auf die Flächenelemente im Körper verschiedene Kräfte wirken, und zwar sei die Kraft $p = p^i a_i$, die auf die Flächeneinheit mit der Normalen $n = n^i a_i$ wirkt, gegeben durch den Tensor s_i^k : $p^i = s_i^k n^k$. Soll kein Drehmoment ausgeübt werden, so gilt, bezogen auf kartesische Achsen, $s_i^k = s_k^i$. Die Deformation wird angegeben als die Verschiebung $\eta = y^i a_i$, die das Volumenelement an der Stelle $x = x^i a_i$ erfährt, und die bei einer homogenen Verzerrung durch einen Deformationstensor d_i^k wiedergegeben wird: $y^i = d_i^k x^k$. Auch hier gilt $d_i^k = d_k^i$, da von Drehungen der Materie abgesehen werden kann. Das Hookesche Gesetz stellt eine lineare Beziehung zwischen diesen beiden Tensoren her: $d_i^k = c_{kn}^{im} s_m^n$, worin c_{kn}^{im} ein polarer Tensor vierter Stufe ist. Damit der Energiesatz gilt, muß dabei ein elastisches Potential bestehen: $U = \frac{1}{2} d_i^k s_i^k = \frac{1}{2} c_{kn}^{im} s_i^k s_m^n$, aus dem man durch Differenzieren nach den Spannungskomponenten die entsprechenden Deformationskomponenten berechnen kann. Das heißt aber, daß der Tensor c_{kn}^{im} auch gegenüber Vertauschung des vorderen Indexpaares mit dem hinteren invariant sein muß. Man hat also als Symmetriebedingung für die Komponenten von c : $c_{kn}^{im} = c_{km}^{in} = c_{in}^{km} = c_{in}^{kn} = c_{ni}^{mk} = c_{ni}^{mk} = c_{mi}^{nk} = c_{mi}^{nk}$, wodurch die ursprünglichen $3^4 = 81$ unabhängigen Komponenten des Tensors c auf 21 reduziert werden.

Natürlich haben diese Symmetriebeziehungen ihr einfaches Aussehen nur, solange man sich auf rechtwinklige, kartesische Achsen bezieht. Beim Übergang zu den komplexen Achsen würden sie sich wesentlich verändern. Doch kann man auf die Kenntnis dieser Bedingungen im komplexen Achsenkreuz verzichten und sie erst später bei der Transformation ins Reelle einführen.

Wir denken uns jetzt, daß wir uns auf die komplexen Achsen (16) beziehen und daß die elastischen Grundgleichungen lauten $D_k^i = C_{kn}^{im} S_m^n$,

wobei wir zunächst so tun, als ob es wirklich 84 verschiedene Komponenten C_{kn}^{im} gäbe. Gleichung (17) wird in unserem Spezialfall so aussehen:

$$C_{kn}^{im} = C_{kn}^{im} \lambda_i \lambda_m (\lambda_k \lambda_n)^{-1}.$$

Für das Symmetriezentrum, wo alle λ den Wert -1 haben, ist diese Gleichung immer identisch erfüllt. Durch ein Symmetriezentrum entsteht daher keine Einschränkung der Tensorkomponenten.

Für die horizontale Spiegelebene ist die Gleichung erfüllt, wenn die Anzahl der Indizes 3 gerade ist; dagegen müssen in Anwesenheit dieser Spiegelebene die folgenden Komponenten verschwinden: C_{13}^{11} , C_{23}^{11} , C_{13}^{21} , C_{13}^{12} , C_{31}^{33} , außerdem dieselben mit Vertauschung von 1 und 2 und die entsprechenden, wenn die 3 an irgendeiner anderen Stelle steht.

Für die Drehachsen sind, bei Zähligkeiten $n > 4$, nur die folgenden Komponenten erlaubt: C_{11}^{11} , C_{12}^{12} , C_{21}^{12} , C_{13}^{13} , C_{31}^{31} , C_{31}^{13} , C_{13}^{31} , C_{33}^{12} , C_{33}^{33} und die entsprechenden mit Vertauschung von 1 und 2. Für die vierzählige Achse ist außerdem noch erlaubt C_{22}^{11} und C_{11}^{22} , für die dreizählige C_{23}^{11} und die entsprechenden mit Vertauschung von 1 und 2 sowie mit der 3 an irgendeiner anderen Stelle. Die zweizählige Achse läßt noch mehr Komponenten zu. Sie führt auf die gleichen Einschränkungen wie die horizontale Spiegelebene. Dies kann man sich auch dadurch klar machen, daß ein hinzugefügtes Symmetriezentrum auf den Elastizitätstensor keinen Einfluß haben darf. Ein solches würde aber gleichzeitig zu der zweizähligen Achse auch eine horizontale Spiegelebene hinzufügen. Aus demselben Grunde ist eine besondere Behandlung der Drehspiegelachsen nicht erforderlich, da aus ihnen durch Hinzufügung eines Zentrums ja immer die entsprechende Drehachse erzeugt werden kann.

Wir müssen nun mit Hilfe der Transformation (17) und der Konstanten (20) die Bedeutung der Nullstellen im Tensor C für die Komponenten des Tensors c feststellen. Dieses Verfahren wird dadurch sehr vereinfacht, daß alle Transformationskoeffizienten A_i^k und a_i^k , bei denen ein Index 3, der andere 1 oder 2 ist, verschwinden. Dadurch transformieren sich nur solche Komponenten miteinander, deren Indizes 3 an den gleichen Stellen stehen. Bei der Berechnung schreiben wir diejenigen c_{kn}^{im} , die auf Grund der Symmetriebeziehungen einander gleich sein müssen, untereinander.

Für die 3-, 4- und 6 zählige Achse verschwindet

$$\begin{aligned} C_{12}^{11} &= \frac{1}{4} (c_{11}^{11} - c_{22}^{22} - c_{12}^{12} + c_{22}^{11} + i c_{21}^{11} + i c_{12}^{22} \\ &\quad + c_{22}^{21} - c_{11}^{22} - i c_{12}^{11} - i c_{21}^{22} \\ &\quad + c_{12}^{21} - i c_{11}^{12} - i c_{22}^{21} \\ &\quad - c_{21}^{12} - i c_{11}^{21} - i c_{22}^{12}) \\ &= \frac{1}{4} [c_{11}^{11} - c_{22}^{22} - 2i(c_{11}^{12} + c_{22}^{21})] \end{aligned}$$

Führt man die üblichen Bezeichnungen ein, d. h. ersetzt man die Indexpaare $\frac{1}{1}$ durch 1, $\frac{2}{2}$ durch 2, $\frac{3}{3}$ durch 3, $\frac{2}{3}$ durch 4, $\frac{3}{1}$ durch 5, $\frac{1}{2}$ durch 6 und berücksichtigt, daß für den Fall, daß $C_{12}^{11} = 0$ ist, Real- und Imaginärteil getrennt verschwinden müssen, so erhält man die beiden Bedingungen:

$$c_{11} = c_{22} \text{ und } c_{16} = -c_{26}. \quad (a)$$

Die gleiche Einschränkung erhält man aus dem Nullsetzen aller C -Komponenten mit drei Indizes 1 und einem 2 oder umgekehrt.

Für die drei- und sechszählige Achse verschwindet:

$$\begin{aligned} C_{22}^{11} = & \frac{1}{4} (c_{11}^{11} + c_{22}^{22} - c_{12}^{12} - c_{22}^{11} - i c_{21}^{11} + i c_{12}^{22} \\ & - c_{21}^{21} - c_{11}^{22} - i c_{11}^{21} + i c_{22}^{12} \\ & - c_{12}^{21} - i c_{12}^{11} + i c_{21}^{22} \\ & - c_{21}^{12} - i c_{11}^{12} + i c_{22}^{21}) \\ = & \frac{1}{4} (c_{11} + c_{22} - 2c_{12} - 4c_{66} - 4ic_{16} + 4ic_{26}). \end{aligned}$$

Für die drei- und sechszählige Achse gelten daher die beiden weiteren Gleichungen:

$$c_{11} + c_{22} - 2c_{12} - 4c_{66} = 0 \text{ und } c_{16} = c_{26}. \quad (b)$$

Das gleiche folgt aus C_{11}^{22} .

Dies sind die beiden einzigen Typen von Nullstellen, die unter den Tensorkomponenten ohne den Index 3 vorkommen. Man erhält somit für diese die Bedingungen:

Für die zweizählige Achse: Keine Einschränkung, die Größen c_{11} , c_{22} , c_{12} , c_{16} , c_{26} und c_{66} sind unabhängig voneinander und können beliebige Werte annehmen.

Für die vierzählige Achse: Nur Einschränkung (a): $c_{11} = c_{22}$; $c_{16} = -c_{26}$; c_{12} und c_{66} sind nicht eingeschränkt.

Für die drei- und sechszählige Achse: Einschränkungen (a) und (b) gleichzeitig. Eine leichte Umformung ergibt daraus: $c_{11} = c_{22}$; $c_{16} = c_{26} = 0$; $c_{66} = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12})$.

Aus den Komponenten mit einem Index 3 kann man die folgenden Einschränkungen ableiten:

Für die zwei-, vier- und sechszählige Achse verschwindet

$$\begin{aligned} C_{23}^{11} = & \frac{1}{2\sqrt{2}} (c_{13}^{11} - c_{23}^{21} - c_{23}^{12} + i c_{23}^{22} - i c_{13}^{12} - i c_{23}^{11} \\ & - c_{13}^{22} - i c_{13}^{21}) \\ = & \frac{1}{2\sqrt{2}} [c_{16} - c_{26} - 2c_{46} + i(c_{24} - c_{14} - 2c_{56})]. \end{aligned}$$

Hier gelten daher die folgenden Einschränkungen:

$$c_{15} - c_{25} - 2c_{46} = 0 \quad \text{und} \quad c_{24} - c_{14} - 2c_{56} = 0. \quad (c)$$

Für alle vertikalen Drehachsen verschwindet:

$$\begin{aligned} C_{13}^{11} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (c_{13}^{11} + c_{23}^{21} + c_{23}^{12} - ic_{23}^{22} - ic_{13}^{12} + ic_{23}^{11} \\ &\quad - c_{13}^{22} \quad \quad \quad - ic_{13}^{21}) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} [c_{15} + c_{25} \quad \quad - i(c_{24} + c_{14})]. \end{aligned}$$

Somit gilt hier

$$c_{15} + c_{25} = 0 \quad \text{und} \quad c_{14} + c_{24} = 0. \quad (d)$$

Für alle vertikalen Drehachsen verschwindet ferner

$$\begin{aligned} C_{13}^{21} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} (c_{13}^{11} - c_{23}^{21} + c_{23}^{12} + ic_{23}^{22} - ic_{13}^{12} + ic_{23}^{11} \\ &\quad + c_{13}^{22} \quad \quad \quad + ic_{13}^{21}) \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} [c_{15} - c_{25} + 2c_{46} + i(c_{24} - c_{14} + 2c_{56})]. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$c_{15} - c_{25} + 2c_{46} = 0 \quad \text{und} \quad c_{24} - c_{14} + 2c_{56} = 0. \quad (e)$$

Aus den übrigen Nullstellen des Tensors C mit nur einem Index 3 erhält man stets wieder die gleichen drei Bedingungen (c), (d) und (e).

Von den Bedingungen (c), (d) und (e) gelten für die dreizählige Achse nur (d) und (e). Eine leichte Umformung ergibt aus diesen:

$$c_{15} = -c_{25} = -c_{46} \quad \text{und} \quad c_{14} = -c_{24} = c_{56}.$$

Für die zwei-, vier- und sechszählige Achse gilt außerdem noch (c), d. h. hier müssen die sämtlichen Größen c_{14} , c_{24} , c_{15} , c_{25} , c_{46} und c_{56} verschwinden.

Für die drei-, vier- und sechszählige Achse verschwindet

$$\begin{aligned} C_{33}^{11} &= \frac{1}{2} (c_{33}^{11} - c_{33}^{22} - ic_{33}^{12} \\ &\quad - ic_{33}^{21}) = \frac{1}{2} (c_{44} - c_{55} - 2ic_{45}). \end{aligned}$$

Es gilt also

$$c_{44} = c_{55} \quad \text{und} \quad c_{45} = 0. \quad (f)$$

Für die drei-, vier- und sechszählige Achse verschwindet

$$\begin{aligned} C_{23}^{13} &= \frac{1}{2} (c_{13}^{13} - c_{23}^{23} - ic_{23}^{13} \\ &\quad - ic_{23}^{33}) = \frac{1}{2} (c_{13} - c_{23} - 2ic_{36}). \end{aligned}$$

Es gilt also

$$c_{13} = c_{23} \quad \text{und} \quad c_{36} = 0. \quad (g)$$

Für alle vertikalen Achsen verschwindet

$$C_{33}^{13} = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{33}^{13} - i c_{33}^{23}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{34} - i c_{35}).$$

Das heißt

$$c_{34} = c_{35} = 0. \quad (h)$$

Alle übrigen Nullkomponenten von C mit zwei oder drei Indizes 3 geben die gleichen Bedingungen (f), (g) und (h).

Hiermit sind alle Eigenschaften beschrieben, die der Elastizitätstensor in Gegenwart einer einzigen Drehachse von beliebiger Zähligkeit haben muß. Es bereitet keine Schwierigkeit, die so gefundenen Gesetze zu transformieren für den Fall, daß eine zu betrachtende Achse nicht in die Richtung a_3 , sondern in a_1 oder a_2 fällt. Durch Hinzunehmen der dabei gefundenen Bedingungen ist man ohne weiteres in der Lage, für beliebige Kristallklassen den Elastizitätstensor zu finden. Man findet hierbei genau die Formen, die bei Voigt (l. c.) S. 585—587 aufgeführt sind.

§ 8. Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode entwickelt, um für tensorielle Materialkonstanten beliebiger Stufe leicht den Einfluß von Symmetrieelementen auf die Tensorkomponenten abzuleiten. Dabei werden die Invarianzbedingungen für die einzelnen Tensorkomponenten aufgestellt, nicht, wie das sonst meist geschieht, für skalare Größen, die in jedem Fall neu aufgesucht werden müssen. Die dabei entstehenden komplizierten Determinanten lassen sich durch geeignete Achsenwahl so weit vereinfachen, daß das Resultat ohne Schwierigkeiten gefunden werden kann.

Institut für theoret. Physik Stuttgart, März 1934.

Eingegangen 17. März 1934.

Beitrag zur Kenntniss der Dispersion der Kalknatronfeldspäte.

Von

E. Leisen in Münster i. W.

(Mit 18 Textfiguren.)

Übersicht.

I. Ziel der Untersuchung	49
II. Untersuchungs- und Berechnungsverfahren	51
III. Die untersuchten Kalknatronfeldspäte:	
1. Albit von Rischuna und Schmirn	54
2. Oligoklas von Tvedestrand und unbekannten Fundorts.	56
3. Andesin von Bodenmais.	58
4. Plagioklase von Linosa. Fehlerrechnung	59
5. Labradorit von Labrador	62
6. Anorthit von Japan	63
IV. Auswertung der Beobachtungen:	
1. Dispersion der optischen Achsen:	
a) Dispersionsgrößen D	66
b) Grauwinkel W	70
c) Dispersion des Achsenwinkels	72
2. Dispersion der optischen Hauptvektoren	73
3. Dispersionserscheinungen im weißen Licht	75
4. Dispersionsbahnen und Kristallgebäude	76
V. Zusammenfassung	78
VI. Literatur:	79

I. Ziel der Untersuchung.

Die direkte Festlegung der Lage des optischen Gebäudes der Kalknatronfeldspäte für sichtbares Licht von verschiedener Wellenlänge gegenüber dem Kristallgebäude, um welche es sich in der vorliegenden Arbeit vorwiegend handelt, ist zuerst von S. Tsuboi [12] nach dem Beckeschen mikrokonoskopischen Schraubenmikrometerverfahren an einem 24% Oligoklasen und einem 62% Labradoriten für den Wellenlängenbereich von 500—700 $m\mu$ durchgeführt worden. Nach ihm hat nur noch K. Chudoba [2] gleiches an einem 3,5% Albit und 97% Anorthit nach der Beckeschen Grauwinkel- bzw. Rechteckmethode untersucht.

Die Auswertung der bisherigen Dispersionsbestimmungen an den Plagioklasen durch Chudoba [2], [3] führte u. a. zu folgenden Ergebnissen. Die Dispersionsbahnen beider Achsen können in stereographischer

Projektion in erster Annäherung als Großkreisbogenstücke angesehen werden, so daß sich die Dispersionsbahnen durch die Winkel festlegen lassen, die sie mit der Achsenebene für mittlere Wellenlänge bilden (= Grauwinkel). Die für die beiden Achsen der vier untersuchten Mischungsglieder festgestellten Grauwinkel sind aus der Figur 1 zu ersehen, in welcher die vertikalen Linien die Achsenebenen für mittlere Wellenlänge ($589\text{ m}\mu$) darstellen, die mit einem Pfeil versehenen Linien sind die Dispersionsbahnen. Der Pfeil gibt die Richtung der zunehmenden Wellenlänge an. α und c unterrichten über die Lage der beiden Bisektrizen.

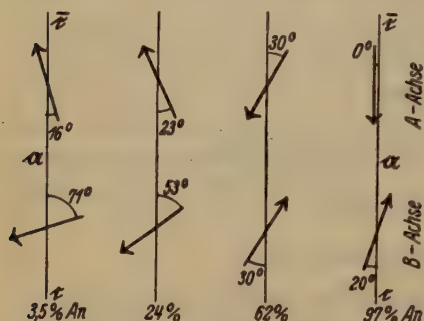


Fig. 1. Grauwinkel einiger Plagioklasse.

90° beträgt, um dann wieder kleiner zu werden, wie bei den höherprozentigen Mischungsgliedern;

2. bei der *B*-Achse die Dispersionsbahn sich gegenüber der Achsenebene im gleichen Drehungssinn verlagert, wie bei der Achse *A*, wobei der Grauwinkel einmal die Werte 0° und 90° annimmt.

Bei welchen Prozentgehalten an Anorthitmolekülen diese speziellen Werte des Grauwinkels erreicht werden, läßt sich aber schwer voraussagen.

Zur Feststellung der Dispersionsverhältnisse der mittleren Glieder der Plagioklasreihe stellte mir Herr Professor Ernst das Feldspatmaterial von der Insel Linosa (Italien) zur Verfügung, das von ihm und H. Nieland [5] für die Festlegung der mit dem Anorthitgehalt sich ändernden Achsenbahnen ausgewertet worden ist. Die starke Veränderung der chemischen Zusammensetzung dieses Materials von Kristall zu Kristall (30–60% An.) war zwar für die geplante Dispersionsuntersuchung günstig, machte aber zusammen mit der relativen Kleinheit der Kristalle die Anwendung eines von den obengenannten abweichenden Untersuchungsverfahrens notwendig. Zur Prüfung dieses Verfahrens für derartige Dispersionsuntersuchungen wurden der Albit von Rischuna, der Albit von Schmirn und ein Anorthit von Japan in gleicher Weise be-

Bei dem bisher immer beobachteten ununterbrochenen Übergang der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Glieder einer isomorphen Reihe ist nach den obigen Figuren zu erwarten, daß bei den mittleren Kalknatronfeldspäten mit zunehmendem Anorthitgehalt

1. bei der *A*-Achse der Grauwinkel immer größer wird, bei bestimmtem Mischungsgehalt

handelt, so daß ein Vergleich mit den Messungen Chudobas durchgeführt werden konnte. Wegen des abweichenden Verhaltens der höherprozentigen Linosa-Plagioklase von dem von Tsuboi untersuchten Labradorit wurde der Labradorit von der Küste Labrador gemessen, ferner wurden zwei Oligoklase (von Tvedestrand und unbekannten Fundorts), sowie der Andesin von Bodenmais nach dem gleichen Verfahren behandelt, so daß nunmehr die wesentlichsten Glieder der Plagioklasreihe in gleicher Weise auf ihre Dispersionsverhältnisse hin untersucht sind.

Mit der vorliegenden Arbeit sollten zugleich die Dispersionsverhältnisse der bisher nicht näher untersuchten Achsen a , b , c des Fresnelschen Ellipsoids festgestellt werden, die sich rechnerisch aus den Dispersionsverhältnissen der Achsen ableiten lassen. Bei der Untersuchung ergaben sich zugleich die Dispersionsverhältnisse des optischen Achsenwinkels, auch mußte die Dispersion der Lichtbrechung der verschiedenen Plagioklase für die Auswertung der Messungen bestimmt werden.

II. Untersuchungs- und Berechnungsverfahren.

Da wegen der Kleinheit der untersuchten Kristalle nicht jeweils an einem Kristall zwei senkrecht zu den optischen Achsen geschnittene Präparate von geeigneter Dicke hergestellt werden konnten, wie sie die von den anderen Autoren bisher angewandten Verfahren notwendig machen, wurden ungefähr senkrecht zu einer Bisektrix geschnittene Präparate von 1—3 mm Dicke benutzt. Diese wurden am Wülfingschen Achsenwinkelapparat mit Seitenkollimator für verschiedenes monochromatisches Licht ausgemessen.

Mit Ausnahme der Andesine und Linosafeldspäte, deren Präparate von andern Untersuchungen her fertig vorlagen, wurden planparallele Blättchen der untersuchten Feldspäte mit Hilfe des Wülfingschen Schleifdreifußes von mir hergestellt. Soweit die Kristalle morphologisch gut ausgebildet waren, wurden sie vorher an einem einkreisigen Goniometer ausgemessen und die Lage der zur Festlegung der Schlißflächen S geeigneten Kristallflächen genau bestimmt. Meist lagen die Feldspäte in Form von Spaltstückchen vor, die in der Mehrzahl durch die angedeutete Spaltbarkeit nach den Prismen eine leichte Orientierung über die Aufstellung der Kristalle zuließen. Bei diesen Spaltstücken mußte zur Festlegung der Schlißflächen vor deren Anlegung eine weit außerhalb der Zone $P:M$ liegende Hilfsfläche H angeschliffen werden, deren Lage zum Kristallgebäude mittels der Flächen P und M festgestellt wurde.

An allen Präparaten wurden die Lagen der auf einer der Schliffflächen in Wasser austretenden beiden Achsen gegen die betreffende Schlifffläche und die Spaltfläche P mittels des Achsenwinkelapparates für die Wellenlängen $\lambda = 486, 589, 688 \text{ m}\mu$ bestimmt. Als Lichtquelle diente eine Leitzsche Liliputbogenlampe mit elektromagnetischer Regulierung und ein Leißscher Monochromator, dessen Trommelindex mittels Na - und Li -Flammen geeicht und öfter kontrolliert wurde. Der Austrittsspalt des Monochromators wurde zunächst mittels einer Linse auf dem Polarisator des Achsenwinkelapparates abgebildet und danach das Lichtbündel durch eine zwischengeschobene Mattscheibe zerstreut.

Da für die Berechnung der Lagen der Achsen im Kristall die Kenntnis des mittleren Brechungsindex n_β für die betreffenden Wellenlängen erforderlich ist, wurde dieser und zugleich die beiden andern Hauptlichtbrechungen bei allen Präparaten mit Hilfe eines Klein-Fueßschen Totalreflektometers bestimmt. Die Messungen wurden meist auf den beiden parallelen Schliffflächen ausgeführt, die Mittelwerte sind in der Tabelle I zusammengestellt. Diese Beobachtungen fügen sich in die bisher festgestellten Werte ein und lassen die bekannten Dispersionsverhältnisse der Licht- und Doppelbrechung der Plagioklase erkennen. Die Lichtbrechungen des Wassers für die verschiedenen Beobachtungstemperaturen t und Wellenlängen wurden der Tabelle auf S. 603 der Rosenbusch-Wülfingschen »Physiographie«, 5. Aufl., I. 1. entnommen.

Die Berechnung der Lagen der wahren Achsen, sowie der Vektoren gegenüber dem Kristallgebäude und die Feststellung des Achsenwinkels erfolgte für die einzelnen Wellenlängen nach dem von E. A. Wülfing angegebenen, von H. Fischer [6] ausführlich erläuterten Verfahren mit folgender Vereinfachung bei der Festlegung der beiden Achsen. Es wurde z. B. bei den Berechnungen für die Achse A statt der Dreiecke $PF A$, $PM A$ das Dreieck $FM A$ aufgelöst. — Die Größen der Achsendispersionen D , d. h. die Abstände der Achsen für $\lambda = 688$ bzw. $486 \text{ m}\mu$ von der Achse für $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ und die Winkelwerte W , welche die Achsenebene für $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ mit den Dispersionsbahnen bildet (Grawinkel) wurden durch Auflösung der sphärischen Dreiecke $A_{589}B_{589}M$, $A_1A_{589}M$ und $B_1B_{589}M$ berechnet. Die in den Tabellen VIII und IX angegebenen Winkelwerte W stellen die von 0 — 180° gerechneten Winkel dar, welche die zwischen der mittleren Achse und den jeweiligen beiden andern Achsen gelegenen Stücke der Dispersionsbahn mit dem nach $+$ gerichteten Teil der Achsenebene für gelbes Licht bilden. Wenn die Dispersionsbahn im Uhrzeigersinn von der Achsenebene abweicht, wird der Winkel W positiv gerechnet, bei entgegengesetzter Abweichung negativ.

Tabelle I. Hauptbrechungsindizes einiger Plagioklase
für verschiedenes λ .

Präparat	λ m μ	n_a	Fehler- grenze	n_β	Fehler- grenze	n_γ	Fehler- grenze
			$\pm 0,000 \times$		$\pm 0,000 \times$		$\pm 0,000 \times$
1	486	1,53 44	1	1,53 84	2	1,54 44	2
	589	1,52 85	1	1,53 24	1	1,53 87	2
	688	1,52 44	2	1,52 89	1	1,53 50	0
2	486	1,53 44	1	1,53 85	2	1,54 48	1
	589	1,52 83	3	1,53 26	1	1,53 91	1
	688	1,52 52	1	1,52 98	1	1,53 57	2
3	486	1,54 92	—	1,55 30	—	1,55 64	—
	589	1,54 24	—	1,54 63	—	1,54 95	—
	688	1,53 80	—	1,54 22	—	1,54 55	—
4	486	1,54 79	1	1,55 18	1	1,55 55	1
	589	1,54 15	1	1,54 59	2	1,54 94	0
	688	1,53 80	1	1,54 24	0	1,54 60	0
6	486	1,55 03	1	1,55 38	1	1,55 81	1
	589	1,54 42	0	1,54 80	2	1,55 16	1
	688	1,54 03	1	1,54 44	1	1,54 79	0
7	486	1,55 17	1	1,55 59	2	1,55 93	1
	589	1,54 56	2	1,54 95	0	1,55 31	1
	688	1,54 18	1	1,54 58	1	1,54 94	0
8	486	1,55 85	1	1,56 14	1	1,56 61	1
	589	1,55 25	1	1,55 59	1	1,56 00	1
	688	1,54 86	2	1,55 18	2	1,55 62	1
9	486	1,56 09	1	1,56 44	1	1,56 90	3
	589	1,55 46	1	1,55 75	1	1,56 27	2
	688	1,55 07	1	1,55 40	1	1,55 91	1
10	486	1,56 38	2	1,56 70	1	1,57 25	1
	589	1,55 73	2	1,56 08	3	1,56 61	1
	688	1,55 39	1	1,55 71	1	1,56 23	1
11	486	1,56 52	2	1,56 85	1	1,57 41	2
	589	1,55 89	1	1,56 21	1	1,56 74	1
	688	1,55 50	3	1,55 85	0	1,56 38	2
12	486	1,56 10	—	1,56 41	—	1,56 89	—
	589	1,55 49	—	1,55 75	—	1,56 26	—
	688	1,55 02	—	1,55 34	—	1,55 86	—
13	486	1,58 08	1	1,58 86	1	1,59 40	0
	589	1,57 41	2	1,58 21	1	1,58 74	1
	688	1,57 00	1	1,57 77	2	1,58 21	2

In der Tabelle IX für die Vektorenlagen haben die unter *D* angeführten Zahlenwerte die gleiche Bedeutung, wie bei den Achsen, während die hier nur als Positionswinkel aufzufassenden Werte *W* bei *a* und *c* die Lagen der Dispersionsbahn dieser Vektoren gegenüber der Achsenebene 589, bei *b* gegenüber dem Großkreisbogen (*b a*) für gelbes Licht darstellen. Winkelbereich und Vorzeichen von *W* werden in der gleichen Weise angenommen, wie bei den optischen Achsen, bei *a* und *c* ist der nach $+A$ gerichtete Teil der Achsenebene als Nullrichtung gewählt, bei Vektor *b* die Richtung nach $+a$. Bei der Berechnung der Größen *D* und *W* für *a* und *c* wurden Dreiecke aufgelöst mit *B* und *M* als Eckpunkten, bei *b* wurden die Dreiecke auf *c* und *M* bezogen.

III. Die untersuchten Plagioklase.

1. Albite.

Der von mir ausgemessene Albit von Rischuna (Präparat 1) entstammt der Stufe S 220 des Mineralogisch-petrographischen Instituts Münster, die zahlreiche, 1—1,5 cm große, meist durch weiße Flocken getrübte, mehrfach verzwilligte Kristalle aufweist, von denen nur einzelne wasserhelle Stellen und breitere Zwillingslamellen besitzen und für optische Untersuchungen geeignet sind. Von den am untersuchten Kristall auftretenden Kristallflächen, die meist starke Riefungen und zahlreiche Wachstumshügel trugen, lieferten nur die Flächen (001) und ($\bar{1}\bar{1}0$) einheitliche Reflexe. Die zur Festlegung der Koordinaten der Schlißflächen erforderlichen, wegen der starken Streifung der *M*-Flächen nicht direkt feststellbaren Winkel $P : \bar{M}$ und $\bar{M} : (\bar{1}\bar{1}0)$ wurden der Arbeit von B. Krebs [8] entnommen.

Da bei der geringen Größe der Dispersion der *A*-Achse der Albite stärkere Abweichungen von den Messungen Chudobas zu erwarten waren und auch auftraten, war die Untersuchung eines Albits andern Fundorts angebracht. Für Dispersionsmessungen geeignet erwiesen sich die zwar durch zahlreiche mikroskopische haarförmige Kristalleinschlüsse etwas getrübten jedoch nur einfach nach (010) verzwilligten Kristalle einer Albitstufe von Schmirn (Nr. 2985) des Instituts. Die meisten Flächen der nur einige Millimeter großen Kristalle waren ähnlich den Albiten von Rischuna durch Wachstumsakzessorien etwas gestört, so daß hier nur die Flächen (001) und ($\bar{1}\bar{1}0$) zur Festlegung der Schlißfläche verwendet werden konnten. Die für die Berechnung noch benötigten Winkel $M : (\bar{1}\bar{1}0)$ und $M : (001)$ wurden der Tabelle auf S. 507 der Rosenbusch-Wülfingschen »Physiographie« 5. Aufl. I. 1 durch Interpolation

für einen 5% Plagioklas entnommen. Dieses Präparat ist als Präparat 2 in den Tabellen angeführt.

Die für beide Präparate an dem Achsenwinkelapparat erlangten gemittelten Meßwerte sind in der Tabelle II zusammengestellt, in der auch die Lagen der betr. Schlißflächen angegeben sind.

Tabelle II.

Präparat	λ m μ	$A_w : S$	$A_w : P$	t H_2O	$\bar{B}_w : S$	$\bar{B}_w : P$	t H_2O	Schlißflächen S	
								φ	λ
1	486	52° 12'	95° 31'		42° 43'	66° 12'			
	589	52 7	95 33	22°	42 29	66 32	22°	—76° 46'	—25° 2'
	688	51 58	95 32		42 18	66 47			
2	486	34 9	95 45		62 53	67 34			
	589	34 1	95 46	24	62 44	67 57	21	—70 41	+28 1
	688	33 59	95 45		62 43	68 15			

Die Berechnung ergab für die Präparate 1 und 2 die in den Tabellen VIII und IX S. 65 und 67 angeführten Werte für Achsen- und Vektorenlagen, für Achsenwinkel $2V_c$, Dispersionsgröße D und Grau- bzw. Positionswinkel W . In der Tabelle X S. 68 sind unter Albit von Rischuna die von K. Chudoba ermittelten Achsenlagen und Dispersionen angegeben, wobei W die nach obiger Festsetzung gezählten Grauwinkel darstellen.

Aus den angeführten Tabellen ist ersichtlich, daß der A -Achse der Albite tatsächlich eine sehr geringe Dispersion zukommt. Ihre Größenordnung stimmt bei allen 3 Präparaten überein. Während die von mir für die B -Achse festgestellten Grauwinkel mit denen von Chudoba für die gleiche Achse ermittelten Werte vergleichbare Größen aufweisen, zeigen sich bei der A -Achse starke Abweichungen bei allen drei Präparaten, die wesentlich durch die geringe Größe der Dispersion dieser Achse bedingt sein dürften. Bei dieser Achse dürfte es sich überhaupt erübrigen, Angaben über einen Grauwinkel zu machen. Die Abweichungen, die sich in W bei der B -Achse zeigen, können auch z. T. von verschiedenem Anorthitgehalt der untersuchten Kristalle verursacht sein. Nach den Angaben in der Arbeit von H. Fischer [6] bewegt sich die Zusammensetzung der Albite von Rischuna zwischen 3, 4 und 5% An.; auch dessen, nach der gleichen von mir angewandten Bestimmungsmethode für Natriumlicht gefundenen Achsenorte und Achsenwinkel lassen entsprechend starke Schwankungen erkennen. Auch die Schwankungen in den von mir und F. Becke [1] gefundenen Achsenlagen des Albits von Schmirn können auf Schwankungen in der Zusammensetzung des bisher noch nicht

chemisch untersuchten Albits zurückgeführt werden. Nach Achsenlage und Lichtbrechung kommt diesem Albit eine ungefähre Zusammensetzung von 5% An. zu.

Einen besseren Überblick über die Dispersionsverhältnisse der optischen Achsen geben die λ - φ Diagramme Figuren 2 und 3, in denen wegen der Kleinheit der Dispersion das zugrunde gelegte Koordinatennetz als geradlinig angenommen wurde. Zum besseren Vergleich sind die Achsen für $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ in einen Punkt gelegt worden, so daß nur die Differenzen der λ - und φ -Werte zur Eintragung gelangten. Die Fig. 3 läßt deutlich erkennen, wie auch die λ - φ Diagramme der anderen untersuchten Plagioklase, daß die Dispersionsbahnen bei stärkerer Achsendispersion in erster Annäherung geradlinig verlaufen, d. h. als Großkreisstücke aufgefaßt werden dürfen, was schon Chudoba festgestellt hat. Auch aus den Tabellen VIII und IX ist zu entnehmen, ob sich die Dispersionsbahn einem Großkreis nähert, indem in diesem Falle die unter W angegebenen beiden Winkelwerte ohne Berücksichtigung des Vorzeichens sich nahezu zu 180° ergänzen. Die gekrümmten Bahnen der A -Achse der Albite dürften auf die Unsicherheit der D -Werte zurückzuführen sein, die bei ihrer Kleinheit durch die Beobachtungsfehler sehr stark beeinflusst werden. Der Einfluß der unvermeidlichen Meßfehler auf Dispersionsgröße D und Winkel W wird in dem Abschnitt III. 4. näher untersucht.

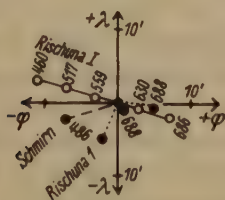


Fig. 2. Albite, A -Achse.

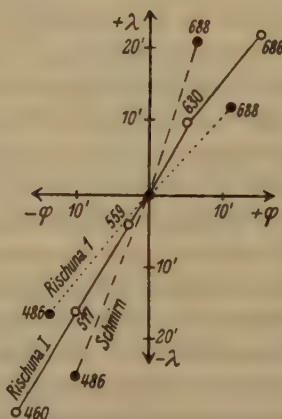


Fig. 3. Albite, B -Achse.

2. Oligoklase.

Zum Vergleich mit den von S. Tsuboi gefundenen Dispersionswerten für einen Oligoklasen von Bakersville, N.C., U.S.A. mit 24% An.-Gehalt, dessen Daten in Tabelle X angegeben sind, wurden der Oligoklas von Tvedestrand (Präparat 3) und ein Oligoklas unbekannten Fundorts (Präparat 4) untersucht.

Das Material für Präparat 3 entstammt der Stufe S 244 des Mineralogischen Instituts, die ein größeres Spaltstück des bekannten Sonnensteins von Tvedestrand (Norwegen) darstellt. Über das Aussehen dieses Feldspats, sowie seine Zusammensetzung (25% An.) berichtet H. Tertsch [10]. Diese angegebene Zusammensetzung dürfte nur einen Mittelwert darstellen, da die von Tertsch für die 'Auslöschungsschiefen auf *M* und *P* angegebenen Werte starke Schwankungen aufweisen, wie auch die von mir und Tertsch für $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ gefundenen Achsenlagen Abweichungen aufweisen, die größer sind, als sie nach den angewandten Methoden zu erwarten sind. Wie stark Plagioklase des gleichen Fundorts in ihrer Zusammensetzung von Kristall zu Kristall schwanken können, ist treffend an den unten näher behandelten Plagioklasen von Linosa zu ersehen. Zur Herstellung des Präparats 3 wurde aus einer breiteren Zwillingslamelle ein Stück mit verhältnismäßig wenigen Eisenglanzeinschlüssen gewählt, das aber trotzdem ein etwas verwaschenes Interferenzbild lieferte.

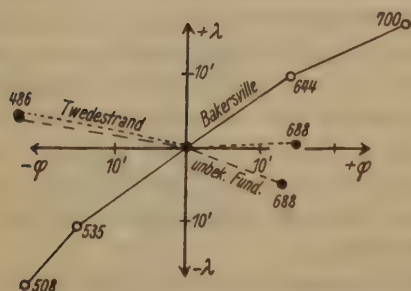
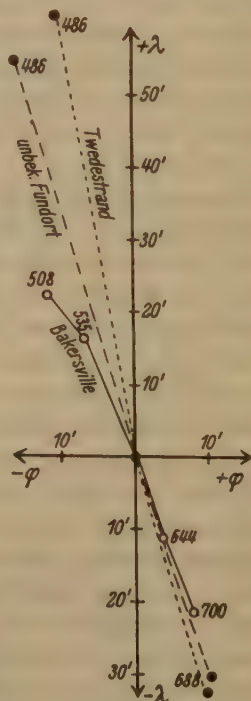
Wegen der Unvollkommenheit dieses Oligoklaspräparats, die stärkere Abweichungen von den von Tsuboi gefundenen Dispersionswerten erwarten ließ und die sich auch nach der Berechnung zeigten, wurde ein weiterer Oligoklas (Präparat 4) untersucht. Das Material, dessen Fundort unbekannt ist, wurde von der Firma Kahlbaum bezogen. Es handelt sich hier um ein größeres Spaltstück mit ausgezeichneter Spaltung nach *P* und unvollkommener nach *M*, das fast durchweg milchig getrübt war und nur kleinere klarere Stellen mit Mondsteinschimmer besaß. Irgendeine Verzwillingung war weder makroskopisch noch im Dünnschliff zu erkennen, eine deutliche Spaltbarkeit nach den Prismen ermöglichte die Orientierung an den Spaltstücken. Nach der Lichtbrechung und den Achsenlagen kommt diesem Oligoklas nahe die gleiche Zusammensetzung zu, wie dem obigen, eine unvollständige chemische Analyse führte auf einen Anorthitgehalt von etwa 27,5%.

Die aus den, in der Tabelle III zusammengestellten Messungen an den beiden Oligoklasen abgeleiteten Werte sind in den Tabellen VIII und IX bzw. in den Figuren 4 und 5 eingetragen. In letzteren sind auch die von Tsuboi festgestellten Dispersionsbahnen für den Oligoklasen von Bakersville eingezeichnet. Aus beiden Darstellungen ist zu ersehen, daß trotz der Unvollkommenheit des Präparats 3 die Dispersionsverhältnisse bei den beiden von mir untersuchten Oligoklasen nahe übereinstimmen. Es zeigt sich auch hier, wie beim Albit, daß die Achse *A* schwächer dispergiert ist als Achse *B*. Auffallend ist, daß Tsuboi für den von ihm untersuchten Oligoklas bei der *B*-Achse eine wesentlich

Tabelle III.

Prä- parat	λ m μ	$\bar{A}_w : S$	$\bar{A}_w : P$	i H_2O	$B_w : S$	$B_w : P$	i H_2O	Schliffflächen S	
								φ	λ
3	486	63° 13'	81° 0'		58° 3'	84° 18'			
	589	62 30	81 2	24°	57 28	83 23	24°	+81° 54'	-15° 19'
	688	62 0	81 0		57 2	82 54			
4	486	58 28	81 19		61 18	84 51			
	589	57 53	81 22	22	60 34	84 1	22	+79° 18'	-28° 53'
	688	57 33	81 26		60 7	83 33			

kleinere Dispersion feststellte, während bei der A -Achse die Dispersionsgröße für alle 3 Oligoklasse nahe gleich ist. In den W -Werten herrschen umgekehrte Verhältnisse: nahe Übereinstimmung bei der Achse B , Abweichungen bis zu 50° bei Achse A .

Fig. 4. Oligoklasse, A -Achse.Fig. 5. Oligoklasse, B -Achse.

3. Andesin von Bodenmais.

Die beiden ausgemessenen Präparate 5 und 6 sind die gleichen, mit Nr. 9 und 11 bezeichneten Präparate der Arbeit von E. Ernst, »Die optischen Eigenschaften des Andesins von Bodenmais« [4]. Da bisher noch keine hier in Betracht kommenden Dispersionsmessungen an Andesinen vorlagen, wurden zwei Präparate vermessen. Diese waren ver-

hältnismäßig dünn, die Achsen daher breit, Präparat 6 war klar durchsichtig, Präparat 5 durch Einschlüsse stellenweise getrübt. Die beiden Präparate wurden zu verschiedenen Zeiten durchgemessen, da einzelne zwischengeschaltete dünne Zwillingslamellen nach (010) schwache Parallaxe der Achsenbilder im Achsenwinkelapparat hervorriefen. Trotz dieser Unvollkommenheit der Präparate und der Breite der Interferenzbilder ist die Übereinstimmung der errechneten D und W , wie aus den Tabellen VIII und IX ersichtlich ist, befriedigend. Die hier auftretenden Schwankungen in diesen Werten sind jedenfalls nicht von einem Wechsel in der Zusammensetzung beeinflusst, da beide Präparate vom gleichen Kristall stammen. Nach J. Kratzert [7] weist dieser Plagioklas 29,8% An. und 4,6% Or. auf. Die Messungen sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Präparat	λ m μ	$\bar{A}_w : S$	$\bar{A}_w : P^1$	t H_2O	$B_w : S$	$B_w : P^1$	t H_2O	Schliffflächen S	
								φ	λ
5	486	54° 50'	74° 55'		62° 4'	76° 15'			
	589	54 20	74 58	21°	61 14	75 24	22°	+ 73° 5'	— 35° 34'
	688	53 53	75 2		60 54	74 49			
6	486	57 16	80 24		59 15	79 33			
	589	56 44	80 40	22	58 34	78 47	22	+ 74 39	— 28 0
	688	56 21	80 40		58 11	78 13			

Auch bei diesem Plagioklas zeigt sich immer noch eine stärkere Gesamtdispersion der B -Achse im Vergleich zu derjenigen der A -Achse, eine geradlinige Dispersionsbahn der Achsen dürfte auch hier vorliegen. Die Abweichungen der Summen der absoluten W -Werte von 180° müssen außer auf unvermeidliche Meßfehler auch auf die oben genannten Unvollkommenheiten der Präparate zurückgeführt werden. Eine Kontrolle mittels einiger senkrecht zu den optischen Achsen geschnittenen Präparate zeigte auch in der Tat das Auftreten einer dem Mittel der gefundenen W -Werte entsprechenden ausgesprochenen Graustellung.

4. Plagioklase von Linosa. Fehlerberechnung.

Die 5 ausgemessenen Präparate 7—11 der vom Fundpunkt der »Anemousite« stammenden Plagioklase sind schon von E. Ernst und H. Nieland [5] zur Festlegung der Achsenlagen für Na -Licht benutzt worden. Sie entsprechen der Reihenfolge nach den in der angeführten

1) Die Messungen sind bei Präparat 5 bezogen auf eine Fläche P_1 mit den Koordinaten $S_{P_1} = + 14^\circ 50'$ und $\lambda_{P_1} = - 26^\circ 49'$, bei Präparat 6 ist $P = (001)$.

Arbeit mit 3', 8', 10', 12' und 13' bezeichneten Präparaten, denen nach jenen Untersuchungen ein Gehalt von etwa 36, 46, 48, 53 und 54 Mol % An. und allen ein durchschnittlicher Gehalt an 3,5% Or. zukommt. Die glasklaren Präparate weisen eine Dicke von 2—2,5 mm auf, die größte Dicke besitzt Präparat 10. Da dieses nicht nur ein scharfes Interferenzbild lieferte, sondern zugleich auch an Albitlamellen vollkommen frei war, welche die andern Präparate in geringer Zahl durchsetzten und schwache Parallaxen der Achsenbilder verursachten, so wurde dieses Präparat zweimal zu verschiedenen Zeiten durchgemessen, um einen Überblick zu bekommen über die Größe des reinen Einstellfehlers. Dieser ergab sich für die ungünstigste Lichtart ($\lambda = 486 \text{ m}\mu$) zu $\pm 2'$. Dieser Wert wurde der nachstehend erläuterten Übersichtsrechnung über den Einfluß der Meßfehler auf die *D*- und *W*-Werte zugrunde gelegt.

Die an den verschiedenen Präparaten erlangten Meßwerte sind in der Tabelle V angegeben und die daraus berechneten Daten in den Tabellen VIII und IX niedergelegt. Von der Aufstellung eines λ - φ Diagramms wurde abgesehen, da der Wechsel in den aus den Tabellen ersichtlichen Dispersionsverhältnissen dieser Plagioklase in starkem Maße von deren verschiedener chemischen Zusammensetzung bedingt ist.

Tabelle V.

Präparat	λ m μ	$\bar{A}_w : S$	$\bar{A}_w : P$	t H_1O	$B_w : S$	$B_w : P$	t H_1O	Schliffflächen <i>S</i>	
								φ	λ
7	486	58° 18'	78° 38'	22°	63° 54'	75° 8'	22°	+59° 55'	—33° 1'
	589	57 29	78 55		63 1	74 18			
	688	57 14	79 3		62 31	73 34			
8	486	53 51	75 58	22	49 42	55 8	23	+70 30	—20 23
	589	53 27	76 29		49 33	54 30			
	688	53 15	76 46		49 28	54 11			
9	486	52 33	79 54	23	43 15	50 45	22	+60 15	—21 30
	589	52 22	80 31		43 7	50 4			
	688	52 19	80 52		42 59	49 28			
10	486	126 53	83 10	23	139 38	43 51	22	—55 31	+158 58
	589	126 36	83 57	21	139 30	43 9	20		
	688	126 27	84 24	22	139 25	42 44	21		
11	486	49 31	83 10	25	46 17	40 43	25	+59 45	—22 54
	589	49 51	83 53		46 32	40 11			
	688	50 3	84 23		46 46	39 46			

Zur Gewinnung eines Überblicks über den Einfluß der reinen Meßfehler, die teils dem Instrument, teils dem Beobachter zugeschrieben werden müssen, auf die Dispersionsgrößen D und Winkelwerte W wurden die am Präparat 10 gewonnenen, für die Achse B für blaues Licht gültigen, gemittelten Meßwerte, nämlich die Bögen $B_w:S$, $B_w:P$, um den ermittelten Einstellfehler $\pm 2'$ verändert. Die 8 verschiedenen Kombinationen der veränderten und unveränderten Bögen führten zu Achsen-

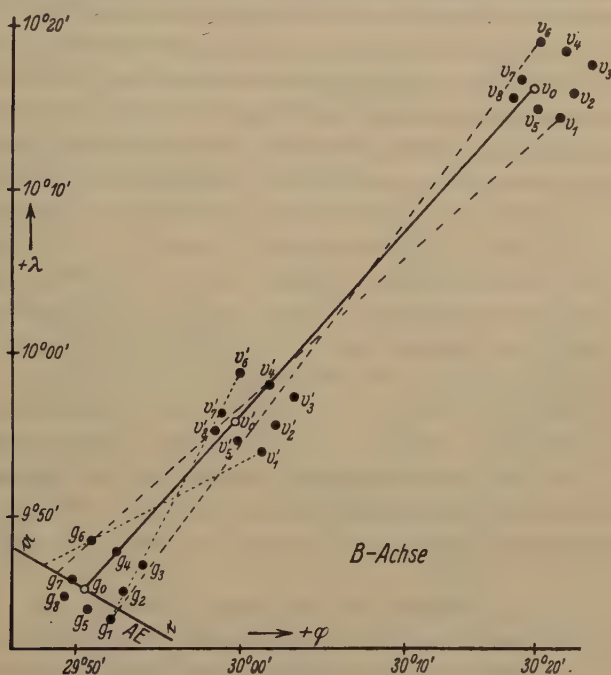


Fig. 6.

lagen für blaues Licht, wie sie in der Figur 6 als Punkte v_0 bis v_8 eingezeichnet sind, wobei v_0 die Lage der blauen Achse B für die Mittelwerte der Messungen darstellt. Für die für gelbes Licht gültige B -Achse, die für die Mittelwerte in g_0 dargestellt ist, wurden gleichartige Verschiebungen durch den gleichen Meßfehler angenommen, die verschiedenen Achsenlagen sind mit g_1 bis g_8 bezeichnet. Aus einem, der Figur 6 entsprechenden, in großem Maßstab ausgeführten λ - φ Diagramm wurden graphisch folgende ungünstigsten D - und W -Werte entnommen.

$$\begin{array}{l} g_8 : v_3 \quad D = 42' \quad / \quad g_1 : v_6 \quad W = 96^\circ \\ g_3 : v_5 \quad D = 33' \quad / \quad g_6 : v_1 \quad W = 107^\circ \end{array}$$

Für die mittlere Lage gilt: $D = 38'$, $W = 101^\circ$. Die W -Werte sind auf die durch g_0 gehende mittlere Achsenebene (AE) bezogen, da wegen der großen Entfernung der A -Achse die den verschiedenen g -Punkten zukommenden Achsenebenen in der Figur als parallelliegend angesehen werden können. — Es zieht also bei dem in Betracht gezogenen sehr guten Präparat 10 der relativ geringe Meßfehler von $\pm 2'$ im ungünstigsten Falle einen Fehler in D von $\pm 5'$, in W von $\pm 6^\circ$ nach sich. Die an dem Präparat 10 für die B -Achse erhaltenen D - und W -Werte werden daher wahrscheinlich mit etwas kleineren Fehlern behaftet sein.

Es kann sich aber bei anderer relativer Größe der gemessenen Bögen und bei anderer absoluter Größe der Dispersion D der gleich große Meßfehler in günstigerer oder ungünstigerer Weise auswirken, als oben gefunden wurde, insbesondere bewirkt der gleiche Meßfehler bei kleinerer Dispersion im allgemeinen eine stärkere Änderung des Winkels W . In der Figur sind mit v_0' bis v_8' Achsenlagen für blaues Licht eingetragen für eine nur $\frac{1}{3}$ so große Dispersion D (etwa $13'$), wie bei Präparat 10. Die relative Größe der zugehörigen Meßbögen ist hier ungefähr dieselbe wie oben. Aus der Figur ergeben sich als ungünstigste D -Werte: $19'$ und $10'$, für die W -Werte: 88° und 122° , also Fehler in D von wieder $\pm 5'$, aber viel größere Fehler in W von $\pm 17^\circ$. Da die A -Achse der Albite eine noch kleinere Dispersion D aufweist, so sind die in den W -Werten der Albite der beiden Fundorte auftretenden Schwankungen wohl wesentlich auf den Einfluß der Meßfehler zurückzuführen, zumal die Interferenzbilder der Albitpräparate nicht so scharf ausgeprägt waren, wie die von Präparat 10.

5. Labradorit von der Küste Labrador.

Wegen den von Tsubois Bestimmungen abweichenden, an den Präparaten 7—11 gefundenen Dispersionsverhältnissen war es wünschenswert, einen Labradorit eines weiteren Fundorts zu untersuchen. Zur Verfügung stand nur ein Spaltstück (Nr. 6 der Sammlung des Mineralogischen Instituts) des bekannten Labradoritvorkommens von der Küste Labrador, das zwar durch staubförmige dunkle Einlagerungen stark getrübt war, sich aber doch für eine Kontrollmessung eignete. Diesem Labradorit kommt nach der Tabelle auf S. 510 der neuen »Physiographie« I. 1. ein An.-Gehalt von 50% zu. Die an diesem Präparat 12 gemessenen und daraus berechneten Werte sind in den Tabellen VI, bzw. VIII und IX eingetragen, in den λ - φ Diagrammen Figur 7 und 8, der beiden optischen Achsen wurde der Vergleich mit den in der Tabelle 10 angegebenen, für den Labrador von County Down von Tsuboi gefundenen Dispersionswerten und zugleich mit dem, dem Präparat 12 in

seiner Zusammensetzung am nächststehenden Linosa-Präparat 10 durchgeführt. Aus diesen Figuren ist ersichtlich, daß den beiden von mir untersuchten Labradoriten nahe gleiche Dispersionsgrößen und Grauwinkel zukommen und daß auch bei den Labradoriten die Dispersionsbahnen Großkreisen nahekommen. Auch an Schliffen senkrecht zu den optischen Achsen wurde das Auftreten einer deutlichen Graustellung beobachtet, so daß die von Tsuboi für die *B*-Achse gefundene wellenförmige Dispersionsbahn wohl auf Fehler in der angewandten Untersuchungsmethode zurückzuführen ist. Tsuboi hat die Lage der Achse *B* nicht direkt, sondern aus dem Interferenzbild eines Schnitts nahe senkrecht *A* abgeleitet. Wie in Abschnitt IV näher gezeigt wird, fügen sich die von mir für die mittleren Plagioklase gefundenen Dispersionswerte in die Reihe der Werte für die andern Feldspäte gut ein.

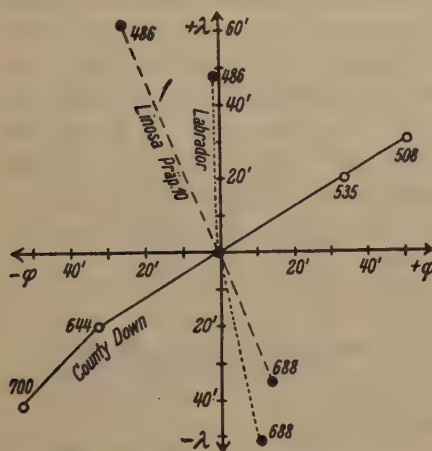


Fig. 7. Labradorite, A-Achse.

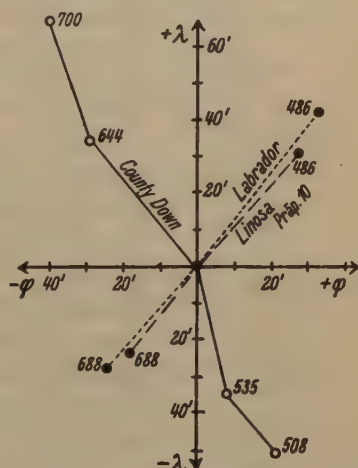


Fig. 8. Labradorite, B-Achse.

Tabelle VI.

Präparat	λ m μ	$\bar{A}_w : S$		t H ₂ O	$B_w : S$		t H ₂ O	Schlifffläche <i>S</i>	
		$\bar{A}_w : S$	$\bar{A}_w : P$		$B_w : S$	$B_w : P$		φ	λ
12	486	45° 18'	85° 25'	20°	47° 54'	50° 15'	20°	+64° 7'	-29° 28'
	589	45 39	85 57		48 6	49 21			
	688	45 52	86 33		48 17	48 47			

6. Anorthit von Japan.

Zu den Präparaten 13 und 14, von denen das erste nahe senkrecht zur stumpfen, das zweite schief zur spitzen Bisectrix geschnitten ist,

wurden zwei Anorthitkristalle von Kamitsuki, Insel Mijakijima, Japan, verwendet. Den Anorthiten dieser Insel kommt nach den Angaben von S. Kozu [9] ein Anorthitgehalt von 95,4% zu. Von den morphologisch undeutlich ausgebildeten bis zu 1 cm großen Kristallen, die innen zwar glasklar, aber mit unregelmäßigen Sprüngen stark durchsetzt waren, wurden Spaltstücke von einigen Millimeter Größe verwendet und die Schlißflächen mittels den gut ausgebildeten Spaltbarkeiten nach *P* und *M* festgelegt. Die Sprödigkeit des Materials bot Schwierigkeiten bei der Präparation, so daß erst nach mehreren Versuchen brauchbare Präparate erlangt werden konnten. Diese Präparate waren frei von Zwillingslamellen.

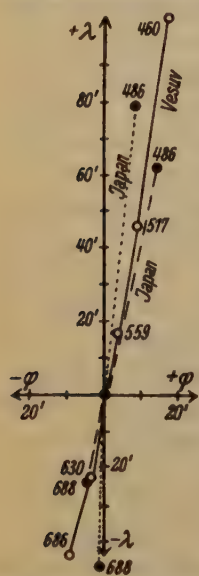


Fig. 9. Anorthite, A-Achse.

Die Meßwerte sind zusammengestellt in Tabelle VII und die daraus berechneten optischen Daten sind in den Tabellen VIII und IX angeführt, in den Figuren 9 und 10 ist ein Vergleich der Achsenlagen dieses Anorthits mit denen des Anorthits vom Vesuv durchgeführt. Danach besitzen die Anorthite der beiden Fundorte nahe gleiche Dispersionsverhältnisse in *D* und *W*. Hier herrschen aber — soweit die Größe *D* berücksichtigt wird —, entgegengesetzte Dispersionsverhältnisse als bei den Albiten. Es ist bei dem Vergleich der Größe der Dispersionen zu beachten, daß der Maßstab in Figur 9 wegen der stark dispersierten A-Achse nur halb so groß gewählt ist, als in Figur 10.

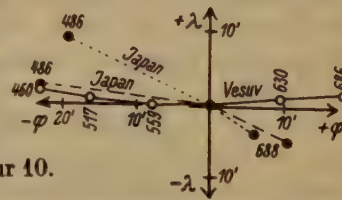


Fig. 10. Anorthite, B-Achse.

Tabelle VII.

Präparat	λ m μ	$\overline{A}_w : S$	$A_w : P$	t H_2O	$B_w : S$	$B_w : P$	t H_2O	Hilfsflächen			
								φ	λ		
13	486	72° 14'	74° 19'	20°	62° 19'	29° 58'	21°	S			
	589	73 12	73 5		62 40	30 20		+ 44° 31' - 25° 36'			
	688	73 46	72 32		62 54	30 29					
14		$A_w : S$ $A_w : H$		23°	$B_w : S$ $B_w : H$				S		
	486	45° 54'	59° 24'		51° 49'	96° 17'			22°	- 34° 14' + 19° 5'	
	589	45 8	59 25		51 16	96 7			22	H	
	688	44 48	59 26		51 1	96 3			26	- 5° 5' + 84° 8'	

Tabelle VIII. Achsenlagen und optischer Achsenwinkel einiger Plagioklase für verschiedenes λ .

Prä- parat	λ $m\mu$	A		D	W	B		D	W	$2V_c$
		φ	λ			φ	λ			
1	486	$-48^\circ 2'$	$+63^\circ 46'$	4'	$+85^\circ$	¹⁾ $-47^\circ 9'$	¹⁾ $-77^\circ 50'$	17'	-64°	$79^\circ 8'$
	589	48 4	63 50	—	—	47 22	78 6	—	—	79 0
	688	48 9	63 49	5	-165	47 33	78 18	14	$+119$	78 48
2	486	$-47 23$	$+62 14$	7	$+38$	¹⁾ $-47 47$	¹⁾ $-78 58$	19	-95	79 1
	589	47 29	62 16	—	—	47 57	79 23	—	—	78 54
	688	47 30	62 15	1	$+160$	48 4	79 45	15	$+91$	78 53
3	486	$-40 18$	$+74 27$	23	-22	$+41 5$	$+56 54$	46	$+63$	97 4
	589	40 41	74 22	—	—	41 16	55 53	—	—	96 20
	688	40 56	74 23	15	$+169$	41 26	55 21	26	-127	95 51
4	486	$-40 56$	$+74 36$	23	-6	$+41 5$	$+56 27$	44	$+54$	96 21
	589	41 19	74 32	—	—	41 22	55 32	—	—	95 33
	688	41 32	74 27	13	$+180$	41 32	55 2	25	-130	95 5
5	486	$-41 3$	$+76 32$	16	-50	$+41 27$	$+50 5$	39	$+46$	94 6
	589	41 27	76 21	—	—	41 43	49 18	—	—	93 19
	688	41 50	76 10	24	$+141$	41 44	48 41	27	-113	92 50
6	486	$-41 26$	$+77 8$	30	-49	$+40 44$	$+49 22$	39	$+51$	94 4
	589	41 52	76 49	—	—	40 56	48 32	—	—	93 20
	688	42 8	76 48	16	$+158$	41 1	47 54	28	-121	92 50
7	486	$-35 0$	$+82 12$	54	-52	$+37 28$	$+39 14$	36	$+46$	97 17
	589	35 52	81 50	—	—	37 34	38 28	—	—	96 19
	688	36 10	81 40	20	$+123$	37 28	37 48	33	-115	95 55
8	486	$-44 43$	$+84 6$	36	-99	$+36 29$	$+22 28$	33	$+62$	81 32
	589	45 12	83 32	—	—	36 22	21 47	—	—	81 14
	688	45 28	83 12	21	$+88$	36 19	21 28	20	-120	81 6
9	486	$-48 47$	$+82 56$	45	-91	$+34 11$	$+16 39$	35	$+77$	78 15
	589	49 22	82 11	—	—	33 56	16 1	—	—	78 9
	688	49 40	81 46	24	$+88$	33 44	15 27	31	-106	78 16
10	486	$-53 4$	$+81 12$	45	-112	$+30 18$	$+10 16$	38	$+101$	76 29
	589	53 31	80 10	—	—	29 50	9 45	—	—	76 52
	688	53 45	79 35	25	$+67$	29 33	9 22	27	-85	77 5
11	486	$-53 52$	$+79 31$	38	-128	$+28 13$	$+8 23$	31	$+107$	77 39
	589	54 6	78 31	—	—	27 49	8 1	—	—	78 10
	688	54 18	77 50	27	$+60$	27 29	7 44	25	-71	78 32

4) Die Werte gelten für die auf der Oberseite der Projektion liegende negative B-Achse.

Tabelle VIII (Fortsetzung).

Prä- parat	λ $m\mu$	A		D	W	B		D	W	$2V_c$
		φ	λ			φ	λ			
12	486	—54°33'	+77°49'	28	—137°	+35°27'	+15°33'	47	+102°	75°22'
	589	54 34	77 2	—	—	34 54	14 51	—	—	75 52
	688	54 45	76 10	32	+ 62	24 30	14 24	29	— 77	76 16
13	486	—62 57	+59 44	37	—149	— 0 27	— 6 24	21	—179	101 0
	589	63 5	58 25	—	—	0 46	6 15	—	—	101 52
	688	63 4	57 38	21	+ 28	0 52	6 11	7	+ 8	102 17
14	486	—61 16	+59 20	32	—180	— 0 4	— 5 55	23	—158	101 40
	589	61 4	58 17	—	—	0 27	5 53	—	—	102 34
	688	61 0	57 54	12	+ 3	0 38	5 48	12	+ 2	102 58

IV. Auswertung der Beobachtungen.

Gestützt auf die voranstehend mitgeteilten Beobachtungsergebnisse wird in folgendem versucht, die hier in Betracht kommenden Dispersionsverhältnisse sämtlicher Plagioklase in ihrer Abhängigkeit vom Anorthitgehalt bzw. vom kristallographischen Gebäude zu klären. Es wird zunächst eingegangen (Abschnitt 1) auf die Dispersionen der optischen Achsen: die Abhängigkeit von D , W und $\angle 2V_c$ vom Anorthitgehalt. Darauf werden (Abschnitt 2) die analogen optischen Verhältnisse der Hauptlichtvektoren a , b , c untersucht. Über die Beziehungen zwischen den dispergierten optischen Hauptrichtungen und dem Kristallgebäude gibt die Feststellung der Lage der verschiedenen Dispersionsbahnen gegenüber den mit dem Anorthitgehalt sich ändernden Achsen- und Vektorenbahnen Auskunft (Abschnitt 4).

1. Die Dispersion der optischen Achsen.

a) Die Dispersionswerte D der beiden optischen Achsen der untersuchten Präparate sind in den Figuren 11 und 12 in ihrer Abhängigkeit vom Anorthitgehalt graphisch dargestellt, wobei die für die Präparate 3 und 4 bzw. 5 und 6 bzw. 13 und 14 gültigen Werte jeweils gemittelt wurden. Es wurden ohne Rücksichtnahme auf die Lage der blauen und roten Achsen zu den Bisektrizen die Dispersionswerte der ersteren nach oben, die der letzten nach unten abgetragen. In diese Figuren sind auch die von K. Chudoba und S. Tsuboi gefundenen und von mir für $\lambda = 486$ bzw. $688 m\mu$ interpolierten D -Werte mit Ringen eingetragen und mit I bis IV bezeichnet worden.

Tabelle IX. Lagen der Achsen des Fresnelschen Ellipsoids
 einiger Plagioklasse für verschiedenes λ .

Prä- pa- rat	λ m μ	a		D	W	b		D	W	c		D	W
		φ	λ			φ	λ			φ	λ		
1	486	— 0°28'	+ 83° 8'	10'	+ 72°	+ 16°44'	— 6°44'	16'	+ 54°	1) — 73°16'	1) — 8°26'	13'	— 106°
	589	0 22	83 0	—	—	16 31	8 53	—	—	73 29	8 15	—	—
	688	0 19	82 53	9	—98	16 22	7 2	12	—133	73 37	8 12	8	+ 83'
2	486	— 0 18	+ 81 33	10	+ 99	+ 16 53	— 8 13	17	+ 59	1) — 73 7	1) — 7 44	16	— 83
	589	0 14	81 22	—	—	16 33	8 23	—	—	73 23	7 50	—	—
	688	0 18	81 9	13	—87	16 27	8 32	14	—130	73 32	7 52	10	+ 86
3	486	+ 0 24	+ 65 43	33	+ 90	— 10 4	— 24 13	42	+ 36	+ 79 56	— 26 31	24	+ 91
	589	0 18	65 10	—	—	10 28	24 47	—	—	79 32	26 24	—	—
	688	0 15	64 54	17	—90	10 41	25 3	21	—142	79 19	26 26	13	— 93
4	486	+ 0 4	+ 65 32	29	+ 85	— 10 17	— 24 27	35	+ 36	+ 79 43	— 24 53	20	+ 84
	589	+ 0 1	65 3	—	—	10 28	24 57	—	—	79 23	25 4	—	—
	688	— 0 1	64 45	19	—96	10 47	25 15	21	—154	79 13	25 15	10	— 102
5	486	+ 0 13	+ 63 21	30	+ 84	— 14 37	— 26 36	31	+ 16	+ 75 23	— 27 28	9	+ 67
	589	0 9	62 51	—	—	14 46	27 7	—	—	75 14	27 42	—	—
	688	0 3	62 25	29	—81	14 53	27 36	29	—166	75 7	27 26	8	— 59
6	486	+ 0 21	+ 63 10	37	+ 86	— 15 23	— 27 12	42	+ 7	+ 74 36	— 25 32	6	+ 60
	589	0 29	62 34	—	—	15 29	27 56	—	—	74 31	25 46	—	—
	688	0 35	62 14	22	—88	15 42	28 23	29	—153	74 17	25 43	13	— 81
7	486	+ 1 19	+ 61 5	47	+ 93	— 26 32	— 28 17	37	— 19	+ 68 26	— 31 35	13	— 108
	589	0 56	60 24	—	—	26 20	28 55	—	—	63 38	31 27	—	—
	688	0 42	59 56	32	—91	26 30	29 43	44	+ 11	63 29	31 32	10	— 107
8	486	— 4 47	+ 51 11	51	+ 83	— 30 33	— 41 38	53	— 5	+ 59 0	— 30 48	8	— 40
	589	5 8	50 24	—	—	30 23	42 39	—	—	59 6	30 58	—	—
	688	5 19	49 58	27	—98	30 15	43 8	26	+ 170	59 11	31 3	6	+ 125
9	486	— 8 41	+ 45 34	63	+ 89	— 30 38	— 49 38	63	— 6	+ 57 54	— 30 22	8	— 54
	589	9 9	44 37	—	—	30 20	50 48	—	—	58 2	30 26	—	—
	688	9 35	43 58	65	—88	30 21	51 32	47	+ 170	57 58	30 51	14	— 146
10	486	— 13 35	+ 38 48	64	+ 86	— 30 23	— 59 21	64	+ 3	+ 56 6	— 30 8	6	— 29
	589	14 4	37 49	—	—	30 2	60 32	—	—	56 11	30 14	—	—
	688	14 20	37 14	37	—96	29 57	61 14	37	—172	56 8	30 23	6	— 127
11	486	— 15 29	+ 35 54	48	+ 81	— 30 13	— 63 24	48	0	+ 55 16	— 30 34	7	+ 1
	589	16 48	35 7	—	—	29 58	64 16	—	—	55 19	30 45	—	—
	688	16 5	34 33	37	—94	29 47	64 58	37	—178	55 21	30 49	3	— 170
12	486	— 11 4	+ 40 53	54	+ 86	— 25 36	— 54 30	56	+ 18	+ 61 47	— 27 45	18	+ 74
	589	11 23	40 2	—	—	25 42	55 32	—	—	61 33	28 10	—	—
	688	11 41	39 16	49	—94	25 34	56 25	48	—176	61 32	28 19	4	— 140
13	486	— 35 38	+ 12 48	6	+ 68	1) + 25 5	1) + 83 24	19	+ 129	+ 43 57	— 38 25	17	— 75
	589	35 39	12 40	—	—	24 43	83 24	—	—	44 10	33 10	—	—
	688	35 36	12 32	8	— 146	24 35	83 25	8	— 57	44 19	33 7	9	+ 132
14	486	— 34 29	+ 14 3	7	+ 47	1) + 26 28	1) + 84 3	8	+ 50	+ 43 53	— 34 34	8	+ 61
	589	34 28	13 54	—	—	26 20	83 54	—	—	43 54	34 46	—	—
	688	34 28	13 53	1	—	26 29	83 54	1	—	43 54	34 45	0	—

1) Die Angaben gelten für die auf der Oberseite der Projektion liegenden negativen Vektoren.

Tabelle X. Achsenlagen und optische Achsenwinkel
einiger Plagioklasse für verschiedenes λ .

Präparat	λ m μ	A		D	W	B		D	W	2V _c
		φ	λ			φ	λ			
I Albit v. Rischuna (Chudoba)	460	—48° 6'	+63° 44'	12'	— 16°	— 46° 55'	—76° 31'	28'	+ 71°	78° 54'
	517	48 10	63 43	8		47 3	76 45	15		78 48
	559	48 14	63 42	4		47 10	76 57	5		78 39
	589	48 17	63 41	—	+164	47 13	77 1	—	—109	78 34
	630	48 20	63 40	3		47 18	77 11	9		78 30
	687	48 24	63 39	6		47 28	77 23	19		78 21
II Oligoklas v. Bakersville (Tsuboi)	508	—39 47	+67 43	26	+ 28	+42 13	+61 44	20	+ 48	—
	535	39 54	67 51	—	—	42 18	61 38	—	—	—
	589	40 9	68 2	—	—	42 25	61 22	—	—	—
	644	40 25	68 12	—	—	42 29	61 11	—	—	—
	700	40 39	68 19	32	—162	42 33	61 1	17	—123	—
III Labradorit v. County down (Tsuboi)	508	—56 0	+70 47	27	—148	+26 34	+ 9 4	50	—145	—
	535	55 43	70 36	—	—	26 21	9 20	—	—	—
	589	55 9	70 16	—	—	26 13	9 55	—	—	—
	644	54 37	69 56	—	—	25 44	10 29	—	—	—
	700	54 16	69 35	58	+ 27	25 33	11 2	72	+ 26	—
IV Anorthit v. Vesuv (Chudoba)	460	—63 50	+60 33	51	180	— 2 0	— 6 24	32	—160	101 48
	517	63 42	59 36	23		2 7	6 23	16		102 19
	559	63 37	59 7	11		2 16	6 22	7		102 34
	589	63 33	58 50	—	—	2 23	6 22	—	—	102 58
	630	63 30	58 27	9	0	2 32	6 23	9	+ 20	103 14
	687	63 24	58 6	22		2 42	6 24	19		103 30

Bei beiden Achsen stimmen die von Chudoba für die äußersten Glieder der Plagioklasreihe gefundenen Werte mit den von mir festgestellten bis auf die durch Meßfehler bedingten Abweichungen überein. Während die *D*-Werte des von Tsuboi untersuchten Oligoklases sich den von mir an diesen Plagioklasen gefundenen Werten nähern, weist der Labradorit von County Down sehr starke Abweichungen auf. Ob diese auf Besonderheiten dieses Feldspats oder auf Fehler der Untersuchungsmethode zurückzuführen sind, ist schwer zu entscheiden. — Die bei den von mir festgestellten, besonders für blaues Licht gültigen *D*-Werte auftretenden Schwankungen benachbarter Plagioklasse dürften mehr auf Meßfehler als auf Unvollkommenheiten der Präparate (Parallaxe durch Zwillinglamellen) zurückzuführen sein, da die für blaues Licht gültigen Punkte viel stärkere Schwankungen aufweisen, als die Punkte für rotes

Licht. Die Interferenzbilder waren für blaues Licht wesentlich lichtschwächer als für das rote. Jedenfalls schien es mir eher berechtigt zu sein, die gezeichneten kontinuierlich gekrümmten Kurven den eingetragenen Punkten unterzulegen, als an die Beobachtungen sich besser

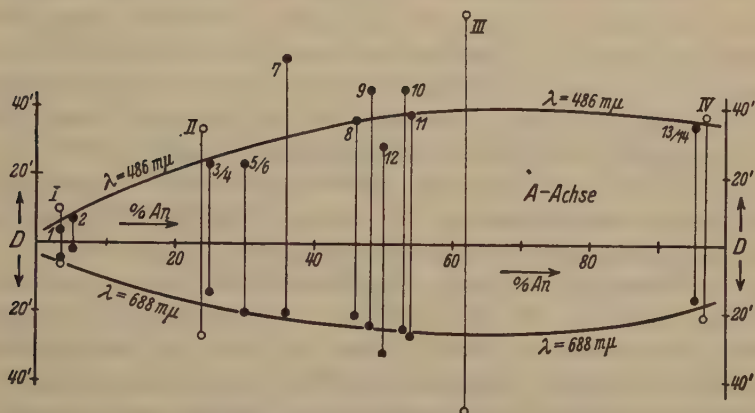


Fig. 11. Dispersion der *A*-Achse der Plagioklasse.

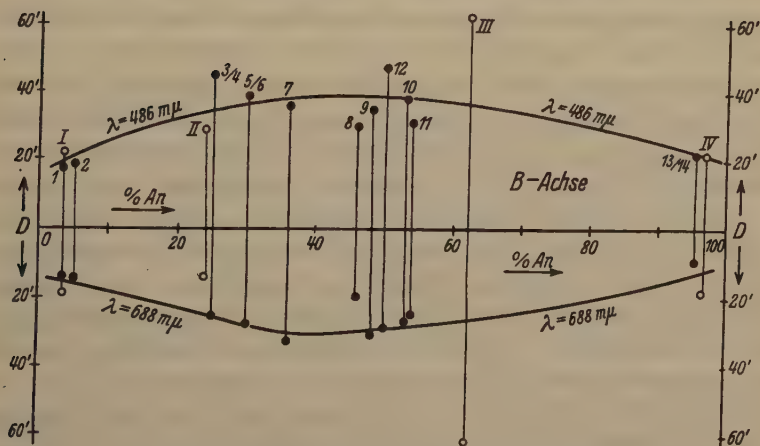


Fig. 12. Dispersion der *B*-Achse der Plagioklasse.

anschließende, mehrfach gekrümmte Kurven anzunehmen. Zur Ermittlung von etwaigen Spezialkrümmungen der Dispersionskurven besitzt die angewandte Methode eine zu geringe Genauigkeit (wenn nicht gerade dickere Präparate zur Verfügung stehen).

Die Dispersionskurven der Figuren 11 und 12 zeigen ähnliches Verhalten: beiderseitiges Ansteigen von den Albiten bis zu den mittleren Gliedern der Plagioklasreihe; nach Erreichung eines Maximums, das bei der *A*-Achse für die blaue und rote Kurve bei einem Anorthitgehalt von 60–70%, bei der Achse *B* bei 40–50% liegt, ein Abfallen zum anderen Endglied der Reihe. Während bei der Achse *B* für beide Farben die Dispersion der beiden Endglieder nahezu gleich ist, ist beim Albit die Dispersion der Achse *A* wiederum für beide Farben sehr gering, beim Anorthit größer, als bei der *B*-Achse der beiden Endglieder. Insgesamt ist die Dispersion der Achse *A* vom Albit bis zu den Gliedern mit 50% An. geringer als die der *B*-Achse, bei den höherprozentigen Plagioklassen drehen sich die Verhältnisse um. Bei beiden Achsen ist die Dispersion für blaues Licht stets größer, als die für rotes Licht. (λ für rotes Licht = 99 $m\mu$, für blaues Licht 103 $m\mu$.) — Eigentümliche Beziehungen zwischen den Dispersionskurven der beiden Achsen ergeben sich, wenn man diese Kurven übereinanderlegt. Beide Kurven für rotes und blaues Licht kommen jeweils fast zur vollkommenen Deckung, wenn man diejenigen für *B* gegenüber denen für *A*, entsprechend der Verschiebung der Maxima beider Kurven, um 20% auf der An.-Achse nach rechts verschiebt.

b) Die Grauwinkel *W* für die beiden Achsen *A* und *B* der verschiedenen untersuchten Präparate sind in Figur 13 in der Weise dargestellt, daß alle Achsenebenen parallel und vertikal gestellt und die Dispersionsbahnen als Pfeile eingetragen wurden, wobei die Pfeilspitze die Richtung zunehmender Wellenlänge angibt. Die Pfeillänge wurde stets gleich gewählt, da von einer Wiedergabe der Dispersionsgrößen hier abgesehen werden kann. Bei den *B*-Achsen wurden beim Albit die für die + *B*-Achse gültigen Verhältnisse eingetragen, während in der Tabelle VIII die *W*-Werte für die auf der Oberseite einer normalen Projektion liegenden — *B*-Achse angegeben sind. Bei jedem Präparat wurden die für rotes und blaues Licht gültigen *W*-Werte gemittelt, diese Werte bei den Albiten, Oligoklasen, Andesinen und Anorthiten jeweils zusammengefaßt und die Dispersionsbahnen in dieser mittleren Lage zur Darstellung gebracht. Um die Dispersionsverhältnisse der beiden Achsen bzw. des Achsenwinkels über den beiden Bisektrizen besser übersehen zu können und den Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Beobachtungen im weißen Licht durchführen zu können, sind auch die Grauwinkelverhältnisse der — *A*-Achse eingetragen worden.

Wie die für die + *A*-Achse gültigen Pfeile der verschiedenen Plagioklasse leicht zu erkennen geben, bewegt sich der Grauwinkel kontinuierlich von etwa 0° bei den Albiten im umgekehrten Uhrzeigersinn bis zu etwa

180° bei den Anorthiten, wobei die 90° Stellung bei einem Plagioklassen mit etwa 45% An erreicht wird. Diese Verhältnisse ließen sich auch schon in großen Zügen aus den seitherigen Dispersionsbeobachtungen an den Plagioklassen erkennen.

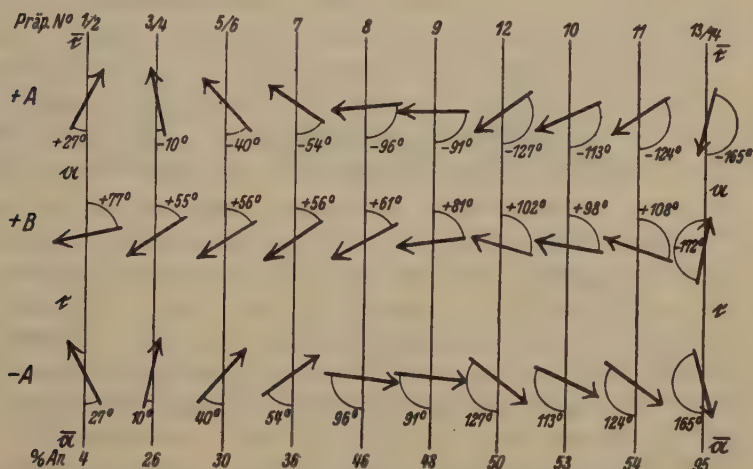


Fig. 13. Grauwinkel der beiden optischen Achsen verschiedener Plagioklasse.

Die + B-Achse weist im Vergleich zur + A-Achse ein ganz anderes Verhalten auf: Nach anfänglicher Bewegung in gleichem Drehungssinn wie bei der A-Achse findet von etwa 30% An. an eine entgegengesetzte Drehung statt, die bis zu den Anorthiten kontinuierlich verläuft. Die 90°-Stellung wird hier bei etwa 49% An. erreicht, ist also verglichen zur 90°-Stellung der A-Achse in ähnlicher Weise etwas zu höheren Prozentgehalten an An. verschoben, wie das Maximum der D-Werte. Die Gesamtdrehung der Dispersionsbahn beträgt hier nur etwa 130° gegenüber 180° bei der A-Achse.

Während die von den früheren Autoren gefundenen W-Werte für die B-Achse der Albite, der Oligoklase und Anorthite mit den von mir festgestellten nahe übereinstimmen, weicht der von Tsuboi für den Labradorit von County Down gefundene W-Wert sehr stark von den von mir beobachteten, durch mehrere Präparate gestützten W-Werte der Labradorite ab. Eine nahe Übereinstimmung würde sich ergeben, wenn man annimmt, daß die von Tsubois festgestellten Achsen-Werte nicht für die positive, sondern negative B-Achse gültig sind. Es ergibt sich in diesem Falle für die + B-Achse ein Wert von 150°, der sich zwischen die

von mir für einen 54% bzw. 95% Plagioklassen gültigen Werte $+108^\circ$ und $+188^\circ (= -172^\circ)$ einfügt.

c) Die Dispersionsverhältnisse des optischen Achsenwinkels $2V_c$ sind aus Figur 14 ersichtlich, in welcher für jeden untersuchten Plagioklassen, — bei entsprechender Zusammenfassung der Werte für die in der Zusammensetzung naheliegenden Präparate, ähnlich wie bei den D -Werten der Achsen, — die Werte $(\Delta 2V_c)_\lambda$, d. h. die Differenzen der Achsenwinkel für gelbes und blaues, bzw. gelbes und rotes Licht als Funktionen des Anorthitgehaltes eingetragen sind. Die für rotes bzw. blaues Licht gültigen Werte sind mit weißen bzw. schwarzen Punkten

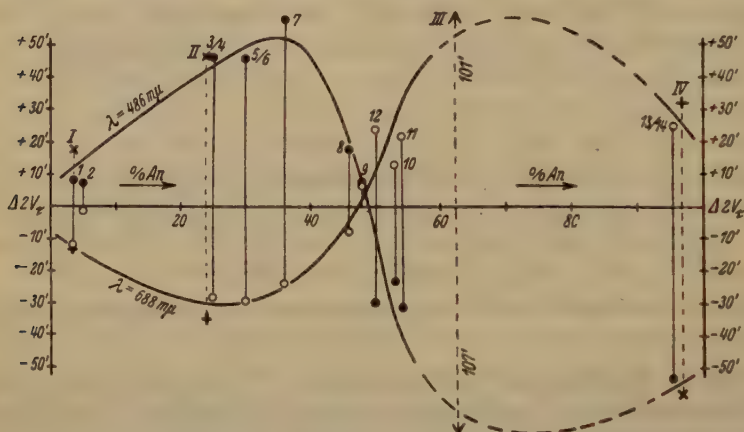


Fig. 14. Dispersion des optischen Achsenwinkels der Plagioklasse.

gekennzeichnet, während die entsprechenden von Chudoba und Tsuboi ermittelten Werte mit stehenden bzw. liegenden Kreuzen eingezeichnet sind. Auch hier sind diese Werte für die von mir benutzten Lichtarten interpoliert worden. Die für den von Tsuboi untersuchten Labradoriten mit 62% An. gültigen Werte konnten wegen ihrer starken Abweichung von den übrigen in der Figur nicht dargestellt werden, zwei Pfeile geben die Richtungen zu den außerhalb des Bildes liegenden Punkten an. Die übrigen von den genannten Autoren gefundenen Werte stimmen mit den von mir festgestellten gut überein. Die Eintragung sämtlicher $\Delta 2V_c$ -Werte erfolgte in der Weise, daß die oberhalb der horizontalen An.-Achse liegenden Punkte auf einen größeren absoluten Achsenwinkel $2V_c$ hinweisen, die unterhalb liegenden auf einen kleineren.

Aus dieser Darstellung ist sofort ersichtlich, was schon die früheren Dispersionsuntersuchungen im weißen Licht ergeben haben, daß die

niedrigprozentigen Plagioklase für blaues Licht einen größeren Achsenwinkel aufweisen als für rotes Licht ($v > \varrho$), daß bei den höherprozentigen Plagioklasen die Verhältnisse sich umkehren ($\varrho > v$). Der Übergang scheint in der Nähe eines 50% Plagioklasen stattzufinden, wobei der Übergang der beiden Kurven nicht bei gleichem Anorthitgehalt zu erfolgen braucht und auch nach dem Verlauf der Dispersionsbahnen der beiden Achsen (s. Fig. 13) für die Verhältnisse über dem Vektor c nicht der Fall sein kann. Hier ist dagegen der Fall möglich, der bei Präparat 9 tatsächlich eingetreten zu sein scheint, daß durch die mehr oder weniger starke Parallelität der Dispersionsbahnen beider Achsen und entgegengesetztem Richtungssinn der Dispersion der Achsenwinkel sowohl für rotes, als auch für blaues Licht größer ist, als für gelbes Licht. Bei den mittleren Plagioklasen ist auch der Fall möglich, daß bei geeigneter Lage der beiden Dispersionsbahnen und relativen Größenverhältnissen der D -Werte der beiden Achsen der Achsenwinkel für die mittlere und einer der anderen Farben gleich werden, während der für die andere Farbe in dem einen oder andern Sinne abweichen kann. Dies ist der Fall bei den Plagioklasen, bei welchen eine der Kurven der Figur 14 die horizontale An.-Linie schneidet. — Wie aus der Figur weiter ersichtlich ist, erweist sich immer $(\Delta 2V_c)_v > (\Delta 2V_c)_\varrho$ analog dem Verhalten der D -Werte der Achsen, wobei aber darauf hingewiesen sei, daß ersteres nicht eine reine Folge der letzteren Verhältnisse ist, da für die Größe von $\Delta 2V_c$ nicht nur die D -Werte der beiden Achsen, sondern auch die Lage der Dispersionsbahnen eine Rolle spielen.

2. Dispersion der optischen Hauptvektoren.

Die in der Tabelle IX angeführten, in Abschnitt II näher definierten Dispersionswerte D und W der drei optischen Hauptvektoren, die sich rein rechnerisch aus den Dispersionsverhältnissen der optischen Achsen haben ableiten lassen, können in gleicher Weise als Funktionen des An.-Gehaltes dargestellt werden, wie diejenigen für die optischen Achsen. Dies ist in den Figuren 15—17 für die D -Werte durchgeführt, während von einer Darstellung der W -Werte wegen der hier herrschenden einfachen Verhältnisse abgesehen wurde, zumal diese für a und b aus der Figur 18 zu ersehen sind. Das Charakteristische an diesen Figuren ist die Gleichheit derselben für die Vektoren a und b , die beide ausgesprochene Maxima bei 50% An. aufweisen, ohne daß sich hier eine seitliche Verschiebung der Maxima, wie bei den D -Werten der Achsen, bemerkbar macht. Die Gleichheit dieser Figuren ist so groß, daß sie durch Übereinanderlegen nahe zur Deckung gebracht werden können. Die Kurven

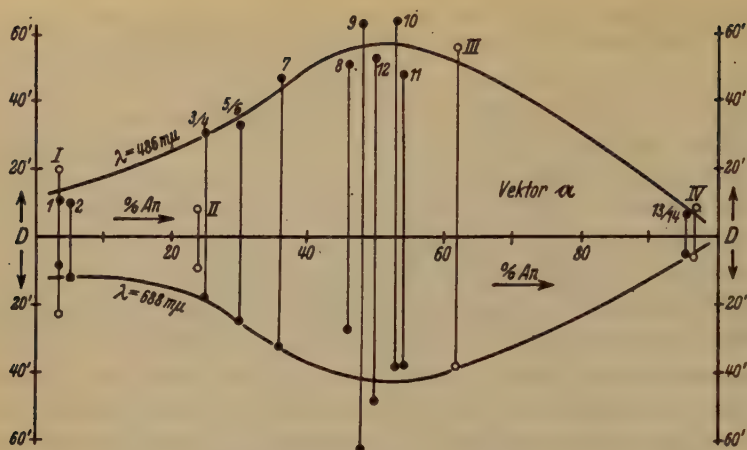


Fig. 15. Dispersion des Vektors a.

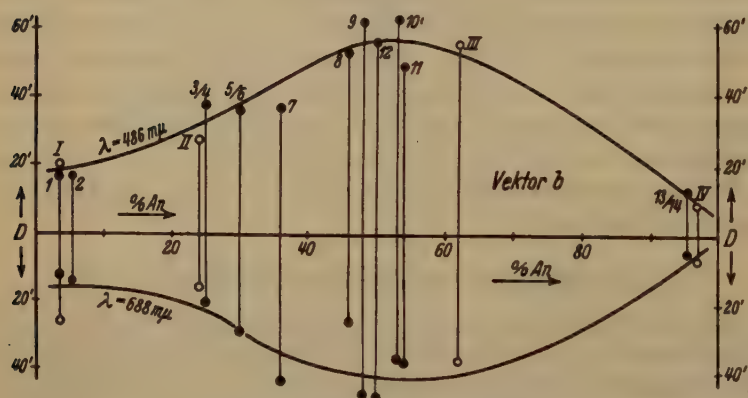


Fig. 16. Dispersion des Vektors b.

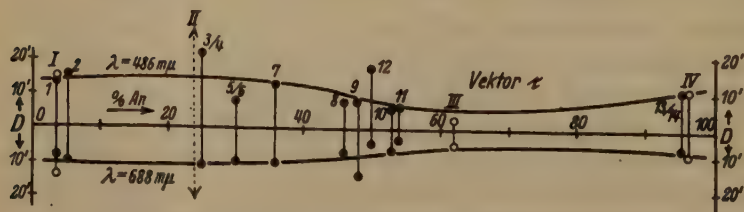


Fig. 17. Dispersion des Vektors c.

für den Vektor c zeigen dagegen eine ganz andere Gestaltung, insbesondere lassen sie eine bei allen Plagioklassen, besonders bei den höherprozentigen Gliedern auftretende geringe Dispersion erkennen.

Diese Dispersionsverhältnisse der Vektoren lassen ferner erkennen, daß die Verlagerung des optischen Gebäudes eines jeden Plagioklassen mit der Wellenlänge nahe als Drehung des Fresnelschen Ellipsoids um den Vektor c auffaßbar ist. Daraufhin weisen die gleichen Dispersionsverhältnisse der Vektoren a und b und die Feststellung, daß deren Dispersionsbahnen für alle Plagioklasse nahe senkrecht zur Achsenebene bzw. innerhalb der $(b\ a)$ -Ebene verlaufen. Dies ist aus den W -Werten der Tabelle IX leicht ersichtlich. Die W -Werte für den Vektor c zeigen keine Gesetzmäßigkeiten, wegen der geringen Größe D sind die W -Werte sehr stark von den Meßfehlern beeinflusst; hinzu kommt, daß wegen der nahen Pollage mancher Vektoren c (s. Fig. 18) deren Lage für verschiedenes Licht unsicher festzulegen ist. Dies mag auch der Grund sein, daß sich der aus den Beobachtungen von Tsuboi für den Vektor c des Oligoklassen II ableitbare D -Wert so groß ergibt, daß seine Darstellung in Figur 17 nicht möglich ist.

3. Dispersionerscheinungen im weißen Licht.

Auf Grund der in den vorangehenden Abschnitten erläuterten Dispersionskurven lassen sich die im weißen Licht bisher festgestellten Dispersionsverhältnisse der verschiedenen Plagioklasse leicht verstehen. Die aus der Verteilung der um die Austrittsstelle der optischen Achsen auftretenden Farben ableitbaren Dispersionen sind im allgemeinen bei triklinen Kristallen sowohl von der Dispersion der Achsen, als auch der Bisektrizen bzw. der Verlagerung der Symmetrieebenen des Fresnelschen Ellipsoids abhängig. Mittels der oben aufgestellten Figuren lassen sich die beobachteten Dispersionen auf die einzelnen Dispersionsarten zurückführen. Wegen der geringen Dispersion des Vektors c sind die an Schnitten senkrecht zu diesem Vektor beobachtbaren Dispersionen im weißen Licht wesentlich von der Achsendispersion und der Verlagerung der Achsenebene abhängig. In der Tat zeigt auch der Vergleich der den $+B$ - und $-A$ -Achsen zugehörigen Pfeile in Figur 13, daß um diesen Vektor c vorwiegend gekreuzte Dispersion, also Drehung der Achsenebenen um c vorliegt, wie dies auch die meisten direkten Beobachtungen im weißen Licht ergeben haben. Wie der Vergleich der beiden, der $+A$ - und $+B$ -Achse zukommenden Pfeile des Präparates 9 zu erkennen gibt, findet bei diesen Plagioklassen eine ausschließliche Drehung der Achsenebene ohne merkliche Achsendispersion statt. Die beiden

dispergierten Vektoren a und b weisen auch nach Figur 15 und 16 die stärkste Verlagerung auf. Bei dem Anorthit, wo nicht nur c , sondern auch a und b schwach dispergiert sind und die Dispersionsbahnen nahe parallel zur Achsenebene verlaufen, findet fast reine Achsendispersion statt. Während bei dem Labradorit mit etwa 48% An. Dispersionsverhältnisse vorliegen, wie bei einem monoklinen Kristall, zeigt der Anorthit nahe das Verhalten eines rhombischen Kristalls. Bei den übrigen Plagioklasen nähern sich die Dispersionsverhältnisse der einzelnen Achsen mehr oder weniger denjenigen bei horizontaler bzw. geneigter Dispersion, an Schnitten senkrecht c betrachtet liegt stets mehr oder weniger stark ausgeprägte gekreuzte Dispersion vor. — Diese Verhältnisse stimmen mit den z. B. von M. Schuster [10] für weißes Licht gefundenen gut überein.

4. Dispersionsbahnen und Kristallgebäude.

Aus der Figur 18 ist der Verlauf der Dispersionsbahnen der verschiedenen optischen Hauptrichtungen gegenüber dem Kristallgebäude bzw. der durch den Wechsel im Anorthitgehalt bedingten Bahnen dieser Richtungen zu ersehen. Hier ist eine stereographische Projektion (ursprünglicher Radius 25 cm) dieser Richtungen ausgeführt, indem alle (010)-Ebenen der verschiedenen Plagioklase parallel hinten-vorn und alle kristallographischen a -Achsen vertikal gestellt wurden; die negativen a -Richtungen $[100]$ liegen nach oben. Für die Eintragung der verschiedenen für gelbes Licht gültigen optischen Richtungen in diese Projektion sind alle in den Tabellen VIII und IX angegebenen λ -Werte um den für einen Labradorit von 50% An. gültigen konstanten Betrag von $63^\circ 48'$ verkleinert worden. Das kristallographische Gebäude der Plagioklase ändert sich bekanntlich mit dem Anorthitgehalt nur so wenig, daß diese Änderungen die Form der Achsen- und Vektorenbahnen unmerklich beeinflussen. Es erfolgte auch hier eine Zusammenfassung der Werte benachbarter Plagioklase wie sie in den vorangehenden Abschnitten gemacht worden ist. Mit den für $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ gültigen Lagen der $+A$ - und $+B$ -Achsen wurden die mit gestrichelten kurzen Linien dargestellten Achsenebenen bzw. bei dem Vektor b die Ebenen ($b\alpha$) konstruiert. Mit diesen Ebenen wurden die Mittelwerte der W -Werte eingetragen und die Dispersionsbahnen durch je einen Pfeil dargestellt. Die Pfeilspitze gibt die Richtung zunehmender Wellenlänge an, die Länge der Pfeile soll keine Darstellung der D -Werte sein. Wegen der geringen Größe von D und der damit zusammenhängenden Unsicherheit der W -Werte wurde die Angabe eines Pfeils bei den Lagen der $-c$ -Vek-

toren, beim Anorthit auch bei den anderen Vektoren unterlassen. Die W -Werte, die bei den ψ -Vektoren aus der Figur zu entnehmen sind, stimmen mit den Angaben in der Tabelle IX nicht überein, da letztere für die positiven Richtungen gelten. Diese Werte sind entsprechend umzuformen.

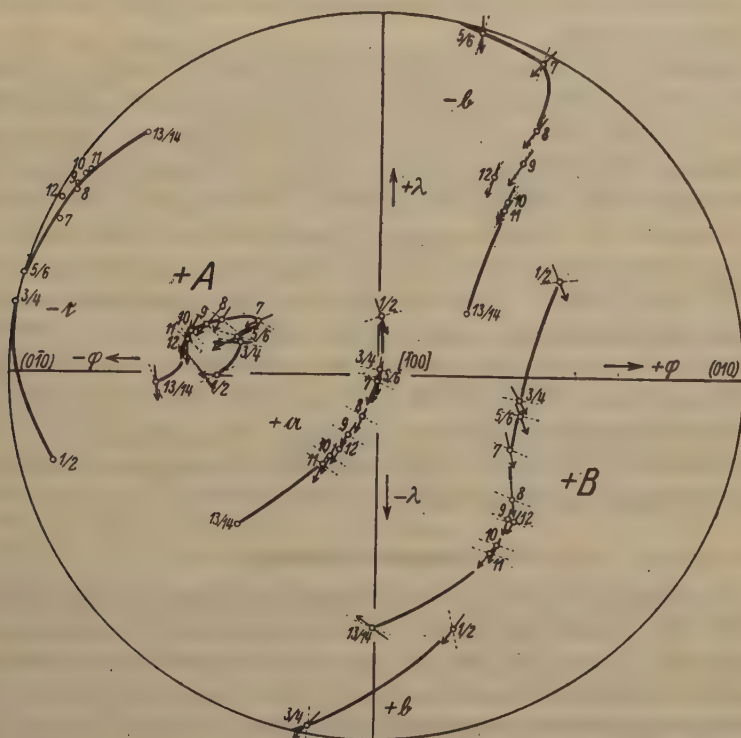


Fig. 18. Dispersionsbahnen der optischen Hauptrichtungen der Plagioklasse in stereographischer Projektion.

Wie schon Chudoba festgestellt hat, weisen die im selben Sinne genommenen Dispersionsbahnen der beiden Endglieder der $+B$ -Achse entgegengesetzte Lagen zur Achsenbahn und zum Kristallgebäude auf. Der Pfeil des Albits weist zum Grundkreis, der des Anorthits mehr in das Innere der Projektion. Für die Zwischenglieder ist aber, wahrscheinlich wegen der Verwechslung der positiven und negativen B -Achse des Labradorits von County Down, der Verlauf der Pfeile ein anderer, als ihn Chudoba beschrieben hat. Hier suchen sich die Dispersionsbahnen beim Übergang vom Albit zum Anorthit immer mehr an die Achsenbahn

für gelbes Licht anzuschmiegen. Der Übergang der Pfeilspitze von der äußeren Seite der Achsenbahn zur inneren dürfte bei Labradoriten mit etwas mehr als 50% An. stattfinden.

Die $+A$ -Achse zeigt ein ganz anderes Verhalten. Hier liegen fast alle Pfeilspitzen auf derselben, und zwar inneren Seite der Achsenbahn, die Pfeile bilden mehr oder weniger große Winkel mit dieser bzw. stehen auf dieser senkrecht.

Bei dem $+a$ -Vektor schmiegen sich die Pfeile für sämtliche Glieder der Plagioklasse mehr oder weniger der Vektorenbahn an, die Verlagerung dieser Achse des Fresnelschen Ellipsoids durch Licht von verschiedener Wellenlänge erfolgt in nahe gleicher Weise, wie diejenige durch Veränderungen des An.-Gehalts hervorgerufene. Gleiches gilt für den Vektor b mit Ausnahme der Andesine, deren Dispersionsbahnen mehr senkrecht zu der Vektorenbahn stehen. Gerade diese Pfeile (für Präparate 5—6 und 7) lassen deutlich erkennen, daß sich die Dispersionsbahnen in Wirklichkeit weniger nach den Achsen- und Vektorenbahnen richten, sondern daß sie bestrebt sind, die Richtung einzuhalten, die einer Drehung des Fresnelschen Ellipsoids um den mehr oder weniger festliegenden Vektor c der mittleren Plagioklasse entspricht. Es ist auffallend, daß alle eingezeichneten Pfeile mehr oder weniger parallel liegen und daß keine Dispersionsbahn in entgegengesetztem Sinne verläuft.

V. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurden die optischen Achsen der verschiedenen Glieder der Plagioklasserei für drei verschiedene Wellenlängen des angewandten Lichts (486, 589, 688 $m\mu$) direkt gegenüber dem kristallographischen Gebäude festgelegt und mit diesen Daten sowohl Größe (D) und Richtung (W) der Verlagerung der optischen Achsen, als auch der optischen Hauptvektoren a , b , c , sowie die Größe des Achsenwinkels für verschiedenes Licht errechnet. Die von S. Tsuboi und K. Chudoba für 4 Plagioklasse gefundenen Werte von D und W der optischen Achsen werden, mit Ausnahme derjenigen für den Labradoriten von County Down, bestätigt. Graphische Darstellungen der D - und W -Werte und $\Delta 2V_c$ in ihrer Abhängigkeit vom Anorthitgehalt gestatten die bisher nur aus Achsenwinkelmessungen oder Beobachtungen im weißen konvergenten Licht festgestellten Dispersionsverhältnisse der Plagioklasse in die einzelnen Dispersionsarten (Achsen- und Bisektrizendispersion) aufzulösen. Eine stereographische Darstellung der Dispersionsbahnen in ihrer Abhängigkeit vom Kristallgebäude läßt das Verhalten dieser Bahnen gegenüber den durch den verschiedenen Anorthitgehalt bedingten Bahnen

der Achsen und Vektoren erkennen. Das Hauptergebnis ist die Feststellung, daß die Verlagerungen sämtlicher optischer Richtungen mit der Wellenlänge des angewandten Lichts in erster Annäherung innerhalb von Ebenen erfolgen, die senkrecht stehen zu dem c-Vektor eines Plagioklassen mit mittlerem An.-Gehalt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die ständige Hilfe und Förderung bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Ernst, zu großem Dank verpflichtet. Diese Arbeit ist eine Dissertation der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

VI. Literatur.

1. Becke, F., Optische Orientierung des Albits von Amelia, Virginia. *Mineral. petrogr. Mitt.* 19 (1900) 319—355.
2. Chudoba, K., Die Dispersion der Plagioklasse Albit und Anorthit. S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-Nat. Klasse, Abt. 1, 184 (1925) 159—188.
3. Chudoba, K., Zur Dispersion der Plagioklasse, *Fortschr. d. Min. usw.* 11 (1927) 49—55.
4. Ernst, E., Die optischen Eigenschaften des Andesins von Bodenmais. S.-B. Akad. Wiss. Heidelberg, Math.-Nat. Kl. 1925. Abh. 5.
5. Ernst, E., und Nieland, H., Über Plagioklasse von der Insel Linosa (Italien). Ein Beitrag zur Anemousitfrage. (Im Druck.)
6. Fischer, H., Über die optischen Eigenschaften des Albits. *Z. Krist.* 61 (1924) 226—249.
7. Kratzert, J., Beitrag zur Kenntnis des Andesins von Bodenmais. S.-B. Akad. Wiss. Heidelberg. Math.-Nat. Kl. 1923. Abh. 5.
8. Krebs, B., Der Albit von Rischuna in morphologischer Beziehung. *Z. Krist.* 56 (1921) 386—407.
9. Koza, S., Optical, chemical and thermal properties of anorthite from three localities in Japan. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Sendai, Japan*, (2) 2 (1914) 7—33.
10. Schuster, M., Über die optische Orientierung der Plagioklasse. *Mineral. petrogr. Mitt.* 3 (1880) 117—284.
11. Tertsch, H., Optische Orientierung von Feldspäten der Oligoklasgruppe. *Mineral. petrogr. Mitt.* 22 (1903) 159—188.
12. Tsuboi, S., Optical dispersion of three intermediate plagioclases. *Min. Magazin.* 20 (1923/25) 93—107.

Münster i. W., Mineralogisch-petrographisches Institut
der Universität, Februar 1934.

Eingegangen den 29. März 1934.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Über Elektronenphotogramme von Graphit.

Von G. Aminoff und B. Broomé in Stockholm.

(Mit 5 Figuren.)

Um die kristallographische Verwendbarkeit der Elektronenphotogramme kennenzulernen, haben die Verfasser früher Aufnahmen (Punktphotogramme) von Brucit¹⁾ und Talk²⁾ mit schnellen Elektronen diskutiert. Hier werden die Resultate der Berechnung eines Punktphotogramms und eines Photogramms mit sog. Kikuchilinen, die beide bei der Durchstrahlung von Graphiteinkristallen mit schnellen Elektronen erhalten wurden, mitgeteilt.

Als Material dienten Graphitkristalle von Pargas, Finnland. Der Abstand Kristall — photographische Platte war 109,7 mm. Auf dem Punktphotogramm (E 109) traten sechs schwache, aber gut meßbare, um den Primärfleck hexagonal angeordnete Flecken auf. Der Abstand zwischen den Flecken war 2,5 mm. Nach der Formel

$$a = \frac{\lambda}{\cos \alpha},$$

wobei λ die Wellenlänge ist und α den Winkel bezeichnet, der — in der von Primärstrahl und Gitterreihe bestimmten Ebene — von der Gitterreihe bis zum ersten, dieser Reihe zugehörigen Interferenzkegel gemessen wird (vgl. G. Aminoff und B. Broomé, l. c. S. 2), läßt sich die »effektive« Wellenlänge berechnen. Für $\alpha = 2,46 \text{ \AA}$ (Ewald und Hermann, Strukturbericht S. 30) und unter der Voraussetzung, daß die Flecken der Form $10\bar{1}0$ entsprechen, ergibt sich eine »effektive« Wellenlänge von $\lambda = 0,0485 \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Erfahrungen über das Verhältnis abgelesener Spannung / ermittelter Wellenlänge.

Auf derselben Platte konnte auch wenigstens ein sehr schwacher, beinahe zentrisch gelegener Ring beobachtet werden. Eine (unsichere) Messung des Durchmessers dieses Ringes ergab 27,5 mm. Gemäß der Beziehung (l. c. S. 2)

$$c = \frac{n \lambda}{1 - \cos \gamma},$$

wo γ den halben Öffnungswinkel des Interferenzkegels bedeutet, erhält man für $n = 1$, $c = 6,3 \text{ \AA}$, was in Anbetracht der unsichern Messung als eine ziemlich gute Übereinstimmung mit der röntgenographisch ermittelten c -Periode ($6,8 \text{ \AA}$) betrachtet werden kann.

Auf der anderen (Fig. 4) Platte (E 110), die bei derselben Spannung und mit demselben Abstand Kristall — photographische Platte exponiert wurde, traten keine Punkte, dagegen Paare von hellen und dunklen Linien, a'f.

1) G. Aminoff, Über Interferenzbilder bei Durchstrahlung von Bruciteinkristallen mit schnellen Elektronen. Ark. Kem. Min. 11 B, Nr. 10.

2) G. Aminoff und B. Broomé, Über Durchstrahlung von Talk mit schnellen Elektronen. Ebenda 11 B, Nr. 25.

Die Theorie von der Entstehung derartiger Linienpaare bei divergenter Primärstrahlung wurde schon von E. Rutherford und E. N. da Andrade¹⁾ anlässlich ihrer Bestimmung der Wellenlänge von γ -Strahlen gegeben. Den Gedankengang von Rutherford haben später Kikuchi²⁾, Kirchner³⁾ und Emslie⁴⁾ bei der Diskussion derartiger Linienpaare auf Elektronenphotogramme angewendet, indem die hellen und dunklen Linien als Interferenzeffekt des durch diffuse Streuung im Kristall in ein divergentes Strahlenbündel verwandelten Primärstrahls erklärt werden. Wie es die Theorie erfordert, liegt am Negativ in jedem Paar die helle Linie näher zu der Primärstrahlrichtung, und zwar gilt das auch für die der Prismenzone zugehörigen Linienpaare, die infolge einer geringen Schiefe der Aufnahme exzentrisch liegen.



Fig. 1.

Die Indizierung der Linienpaare ist leicht durchzuführen, da die (winkelmäßige) Mittellinie jedes Paares die Schnittlinie zwischen der Verlängerung der entsprechenden Gitterebene im Kristall und der photographischen Platte darstellt (Quenstedtsche Projektion). Gemäß der Theorie, welche die Linien als Braggsche Reflexionen divergenter Strahlung auffaßt, erhält man den doppelten Glanzwinkel (2θ) als Differenz zweier Winkel, deren Tangenten $\left(\frac{a}{r}\right.$ bzw. $\left.\frac{b}{r}\right)$

sich aus zwei Längenmessungen auf der Platte ergeben (vgl. Fig. 2). Andererseits kann, wenn die Struktur bekannt ist, der Braggsche Glanzwinkel für die betreffende Wellenlänge berechnet werden. Die auf diese Weise beobachteten und berechneten Glanzwinkel, in Tab. I aufgeführt, stimmen gut miteinander überein.

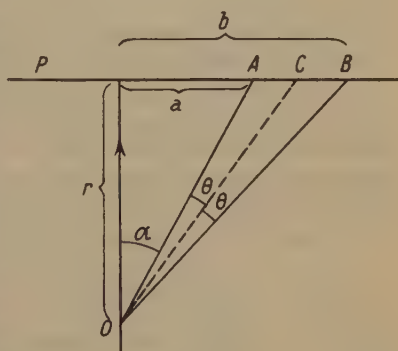


Fig. 2. O = Kristall, P = fotogr. Platte,
 r = Abstand Kristall — fotogr. Platte,
 A = weiße Linie, B = schwarze Linie,
 OC = reflektierende Ebene.

1) Phil. Mag. 28, 263. 1914.

2) S. Kikuchi, Japan. J. Physics 5, 83. 1928.

3) F. Kirchner, Er. exakt. Naturwiss. 9, 73. 1932.

4) A. G. Emslie, Physic. Rev. 45, 43. 1934.

Tabelle I.

HIKL	θ	
	Beob. ¹⁾	Ber. ²⁾
10 $\bar{1}$ 0	0° 41'	0° 39'
20 $\bar{2}$ 0	1° 15'	1° 18'
30 $\bar{3}$ 0	1° 49'	1° 57'
11 $\bar{2}$ 0	1° 05,5'	1° 08'
22 $\bar{4}$ 0	2° 09'	2° 16'
10 $\bar{1}$ 1	0° 42,5'	0° 41'
20 $\bar{2}$ 2	1° 25'	1° 22'
20 $\bar{2}$ 1	1° 18'	1° 19'
30 $\bar{3}$ 2	1° 56'	2° 00'
22 $\bar{4}$ 2	2° 13'	2° 18'
21 $\bar{3}$ 1	1° 43'	1° 44'

Für eine unbekannte Struktur kann umgekehrt verfahren werden. Die Willkür, die der Indizierung zuerst anhaften muß, wird bei der darauffolgenden Berechnung der Gitterperioden d_{hkl} dadurch kontrolliert, daß, wenn eine der primitiven Translationen zu klein gewählt wurde, die auf der Platte für andere Ebenen hkl gemessenen d_{hkl} zu groß herauskommen müssen (Reflexionen mit $n < 1$). Es entsprechen also die Verhältnisse einem Pulverphotogramm mit Symmetriangaben³⁾ genau so wie ein Elektronenpunktphotogramm mit c -Ringern sogar drei mit Symmetriangaben vervollständigten Drehaufnahmen um verschiedene Achsen entspricht.

Es fragt sich nun, welche Reflexlinien auf der Platte bei den gegebenen experimentellen Anordnungen auftreten können. Wir werden diese Frage mit Hilfe des reziproken Gitters als dreidimensionales Indexfeld diskutieren, wie dies für Röntgeninterferenzen üblich ist. Im reziproken Gitter ist bekanntlich jeder Vektor vom Ursprung zum Gitterpunkt hkl senkrecht zur Ebenenschar hkl im Kristallgitter und der Länge nach dem Netzebenenabstand d_{hkl} umgekehrt proportional. Die Koordinaten des Punktes hkl im reziproken Gitter sind bzw. ha , kb und lc , wenn a , b und c die primitiven Translationen

des reziproken Gitters sind. Bei der Zuordnung der möglichen Reflexionen zu den Gitterpunkten treten die höheren Ordnungen als Gitterpunkte auf der Verlängerung der Vektoren hkl auf.

Die geometrische Bedingung dafür, daß eine Gitterebene des Kristalls die photographische Platte schneidet, ist

$$\beta \leq \gamma \text{ oder } \operatorname{tg} \beta \leq \frac{d}{r},$$

wo d den Radius der Aufnahme, r den

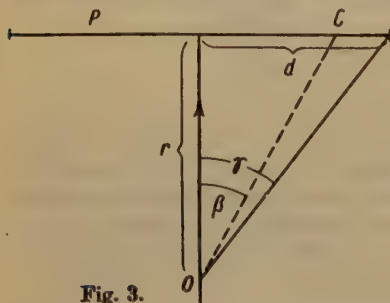


Fig. 3.

1) Berechnet aus Messungen auf der Platte gemäß Fig. 2.

2) Berechnet aus $c = 6.80 \text{ \AA}$, $a = 2.46 \text{ \AA}$.

3) Vgl. übrigens die sog. vollständigen Spektralphotogramme von H. Seemann.

Abstand Kristall — photographische Platte und β den Neigungswinkel der Ebene zum Primärstrahl (mit dem Grenzwert γ) bezeichnen (vgl. Fig. 3).

Eine Gitterebene mit dem Neigungswinkel β wird durch einen Vektor repräsentiert, der gegen die Ebene $L = 0$ um den Winkel β geneigt ist.

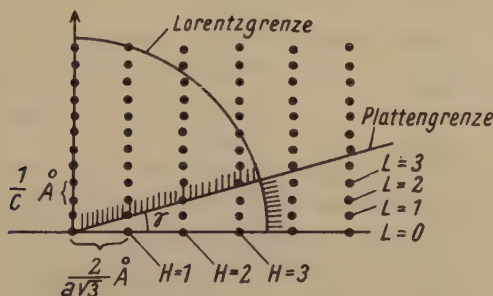


Fig. 4. Schnitt durch das rezipr. Gitter (Ebene $I=0$), als Indexfeld angewandt.

Diejenigen Indexkombinationen bzw. reziproken Gitterpunkte, die dieser »Plattenbedingung« nicht genügen, fallen demgemäß innerhalb eines Kegels um den Primärstrahl mit dem Öffnungswinkel $180^\circ - 2\gamma$ (vgl. Fig. 4). Von den unterhalb des Kegels gelegenen Punkten geben nur diejenigen mit niedrigen Indizes eine merkliche Intensität, eine Tatsache, die gewöhnlich mit Hilfe des sog. Lorentzfaktors ausgedrückt wird. Die Bedingung, daß der

Ausdruck $\frac{1}{\Delta_{HKL}^2}$, d. h. für ein hexagonales Gitter $\frac{1}{a^2 c^2 (H^2 + I^2 + HI + \frac{3a^2}{4c^2} L^2)}$,

einen gewissen Wert nicht unterschreiten darf, besagt, daß aus dem reziproken Gitter eine Kugel ausgeschnitten wird, außerhalb der keine Reflexe zu erwarten sind¹⁾. Das räumliche Indexfeld wird demnach, wie in der Fig. 4

dargestellt ist, von einem Kegel, $\tan \beta = \frac{d}{r}$ und einer Kugel, $\frac{1}{\Delta_{HI\bar{K}L}^2} = \frac{1}{\Delta_{HI\bar{K}L}^2 \max}$

begrenzt. Wenn wir die Kugel durch den äußersten reziproken Gitterpunkt, der mit Sicherheit einer beobachteten Reflexion entspricht, d. h. 2 2 2, gehen lassen, ergeben sich für die Gitterebenen $L = 0, 1, 2$ und 3 die ringförmigen Ausschnitte, die in Fig. 5 wiedergegeben sind. Die auftretenden Reflexionen sind mit gefüllten, die fehlenden mit leeren Ringen bezeichnet.

Wird die Intensität approximativ proportional dem Ausdruck $\frac{S^2}{\Delta_{HI\bar{K}L}^2}$ gesetzt,

so ergibt sich für sämtliche Lücken entweder 0 oder ein verhältnismäßig kleiner Betrag (Tabelle II).

1) Die Ordnungszahl ist hier in die Indizes $HI\bar{K}L$ einbezogen.

Tabelle II.

$HI\bar{K}L$	$\frac{\Delta^2}{a^2 c^2}$	S^2	$\frac{S^2}{\Delta_{HI\bar{K}L}^2 \cdot \frac{1}{a^2 c^2}}$	Schwär- zung	$HI\bar{K}L$	$\frac{\Delta^2}{a^2 c^2}$	S^2	$\frac{S^2}{\Delta_{HI\bar{K}L}^2 \cdot \frac{1}{a^2 c^2}}$	Schwär- zung
10 $\bar{1}$ 0	1	1	1	m	31 $\bar{4}$ 1	13,10	0	0	—
20 $\bar{2}$ 0	4	1	0,25	schw	22 $\bar{4}$ 1	12,10	0	0	—
30 $\bar{3}$ 0	9	16	1,78	m	32 $\bar{5}$ 1	19,10	3	0,16	—
40 $\bar{4}$ 0	16	1	0,06	—	20 $\bar{2}$ 2	4,39	1	0,23	m —
11 $\bar{2}$ 0	3	16	5,33	m	30 $\bar{3}$ 2	9,39	16	1,70	st
21 $\bar{3}$ 0	7	1	0,14	—	40 $\bar{4}$ 2	16,39	1	0,06	—
31 $\bar{4}$ 0	13	0	0	—	21 $\bar{3}$ 2	7,39	1	0,14	—
22 $\bar{4}$ 0	12	16	1,33	m —	31 $\bar{4}$ 2	13,39	1	0,07	—
32 $\bar{5}$ 0	19	1	0,05	—	22 $\bar{4}$ 2	12,39	16	1,29	m
10 $\bar{1}$ 1	4,10	3	2,70	m +	32 $\bar{5}$ 2	19,39	1	0,05	—
20 $\bar{2}$ 1	4,10	3	0,73	st	30 $\bar{3}$ 3	9,88	0	0	—
30 $\bar{3}$ 1	9,10	0	0	—	31 $\bar{4}$ 3	13,88	3	0,22	—
40 $\bar{4}$ 1	16,10	3	0,19	—	22 $\bar{4}$ 3	12,88	0	0	—
11 $\bar{2}$ 1	3,10	0	0	—					
21 $\bar{3}$ 1	7,10	3	0,42	m					

Die Reflexionen 10 $\bar{1}$ 1 und 20 $\bar{2}$ 2, die außerhalb der Plattengrenze fallen, sind zufolge der Schiefheit und der quadratischen Begrenzung der Aufnahme noch beobachtbar.

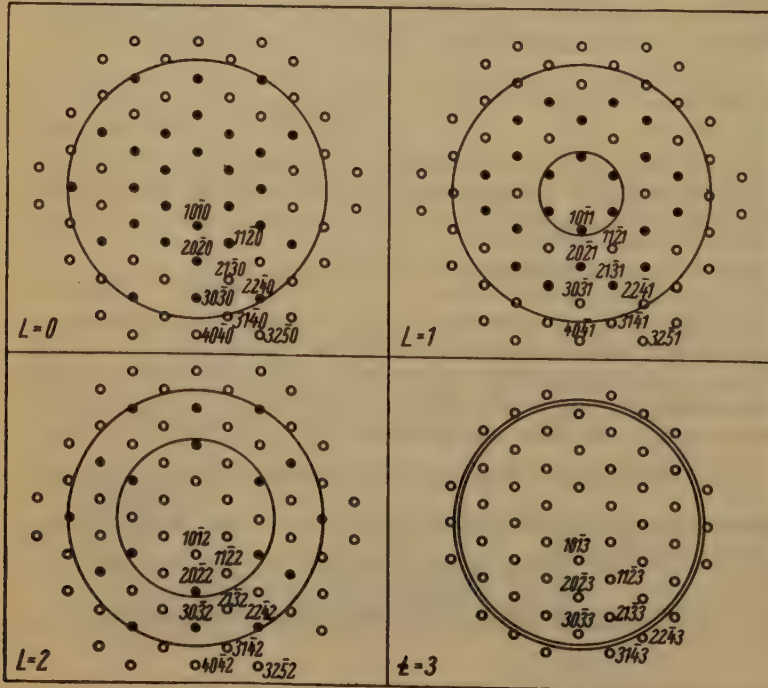


Fig. 5. Indexfeld (vgl. S. 83 im Text).

Die Beobachtungen an diesen beiden Elektronenaufnahmen stehen somit in guter Übereinstimmung mit der röntgenographisch ermittelten Struktur des Graphits. Dies kann andererseits als Bestätigung für die Theorie der hellen und dunklen Linien betrachtet werden. Schließlich liefert die Diskussion der Aufnahmen einen Beitrag zur Beurteilung der Verwendbarkeit von Interferenzen schneller Elektronen für strukturanalytische Zwecke.

Stockholm, Riksmuseets mineralogiska avdelning, März 1934.

Eingegangen den 9. April 1934.

Übersicht über neue Strukturbestimmungen von Verbindungen AB_3 .

Von **Werner Nowacki** in Zürich.

Seit dem Abschluß der Arbeit »Stereochemie der Kristallverbindungen. VIII. Geometrische Ableitung von Strukturtypen AB_3 « (Z. Krist. 82, 355. 1932; im folgenden als St. VIII. zitiert), in der auf deduktivem Wege aus allgemeinen Gesetzen der Kristallchemie (vgl. die übrigen Arbeiten zur Stereochemie der Kristallverbindungen von P. Niggli) ein Überblick über an sich mögliche Strukturtypen AB_3 gewonnen wurde, sind von einer Reihe neuer Verbindungen dieser Zusammensetzung die Strukturen bestimmt worden, die in dieser Note kurz zusammengestellt werden sollen. Es wird dies durch die Tatsache gerechtfertigt, daß theoretisch-geometrische Ableitungen von rein experimentell eingestellten Forschern vielleicht etwas vernachlässigt werden und es deshalb nicht überflüssig ist, auf solche Arbeiten hinzuweisen, da sie manches enthalten, was später experimentell bestätigt wurde.

Übersicht.

Nr. 1. Idealisierter WO_3 -Typ (Einfache, kubische Gitter-Oktaederstruktur).

CFe_3 nach Westgren nicht oktaedrische sondern trigonal-prismatische Umgebung der C durch die Fe (siehe dort).

ReO_3 (K. Meisel, Z. anorg. Chemie 207, 121. 1932). $a = 3,734$; $Z = 4$; $d_A = 3,734$ $d_B = 2,640$ $d_{AB} = 1,867$ $d_{AB} : d_A : d_B = (\text{exp.}) 1 : 2 : 1,414$ (theor.) $1 : 2 : 1,414$. Ähnlichkeit mit WO_3 bereits in St. VIII. erwähnt! Der Satz bei Meisel (S. 127): »Die Struktur des ReO_3 ist gewissermaßen die hochsymmetrische Form einer AB_3 -Strukturreihe, der auch CrO_3 , MoO_3 und WO_3 angehören« kann falsch verstanden werden, denn CrO_3 gehört zum **NFe_3 -Typ** (Nr. 3, Hexagonale Gitter-Oktaederstruktur), während MoO_3 ein eigener Typus darstellt (rh., vollkommene Ungleichwertigkeit der O -Atome, St. VIII. S. 371). Die vier Substanzen gehören also nicht alle in dieselbe Strukturreihe.

$LaSn_3$ } (A. Rossi, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 17, 839. 1933).
 $LaPb_3$ } $a = 4,772$ bzw. $4,893$.

FeF_3 (N. Wooster, Z. Krist. 84, 320. 1933). Vermutung, daß **FeF_3** , **CoF_3** , **RhF_3** , **PdF_3** zum **WO_3 -Typ** gehören (?).

ReCl₃ (W. Geilmann, Fr. W. Wrigge, W. Biltz, Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, Math.-phys. Kl. H. 5, 579. 1932). Schwarzrote, flächenreiche Kristalle; hex. Habitus, starker Glanz; nach röntgenographischer Untersuchung wahrscheinlich trigonal.

Nr. 4. Idealisierter PdF₃-Typ (Rhomboedrische Gitter-Oktaederstruktur).

AlF₃ Genauere Strukturbestimmung (J. A. A. Ketelaar, Z. Krist. 85, 119. 1933; diese Arbeit ist die einzige, die auf St. VIII. Bezug genommen hat!) Hex. $a = 4,914$ $c = 12,46$ $c/a = 2,534$; $Z = 6$ rho. $a = 5,029$ $a = 58^\circ 31'$; $V = 86,86 \text{ \AA}^3$; $\sigma_{\text{ber.}} = 3,19 \cdot D_3^7 \cdot Al : uuu$ ($u = 0,237$), $F : u\bar{u}0$ ($u = 0,430$) $u\bar{u}\frac{1}{2}$ ($u = 0,070$) $d_A = 1,76$; $2,39$ $d_B = 2,55$ $d_{AB} = 1,80$; $d_{AB} : d_A : d_B = 1 : \begin{Bmatrix} 0,98 \\ 1,33 \end{Bmatrix} : 1,42$ (exp.) $1 : 1,826 : 1,414$ (theor.). Verzernte dichteste Packung der F-Atome! Die Idealstruktur ist vom Typus Nr. 4.

Nr. 6. BiJ₃-Typ (Rhomboedrische Netz-Oktaederstruktur).

FeCl₃ (N. Wooster, Z. Krist. 83, 35. 1932). Hex. $a = 5,92$ $c = 17,26$; $Z = 6$, rho. $a = 6,69$ $a = 52^\circ 30'$; $Z = 2$; $V = 524 \text{ \AA}^3$. C_3^4 , C_3^2 ; (wahrscheinlich letztere). $Fe : \pm \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0 \dots Cl : \pm \frac{1}{3} 0 z \dots$ ($z = 27^\circ 45'$ oder $0,077$). $d_A = 3,86$ $d_B = 3,47$ $d_{AB} = 2,38$; $d_{AB} : d_A : d_B =$ (exp.) $1 : 1,436 : 1,458$ (theor.) $1 : 1,414 : 1,414$.

CrBr₃ (H. Braekken, Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forh. Bd. V, Nr. 11. 1932). $a = 6,26$ $c = 18,20$ $c/a = 2,907$; $Z = 6$; die angegebenen Raumgruppen C_3^1 , C_3^2 , müssen falsch sein, wenn $CrBr_3$ wirklich zum rhomboedrischen BiJ_3 -Typ gehört. z -Parameter von $Br = 0,078$; $d_A = 3,614$ $d_B = 3,58$ $d_{AB} = 2,56$; $d_{AB} : d_A : d_B =$ (exp.) $1 : 1,412 : 1,400$ (theor.) $1 : 1,414 : 1,414$.

SbJ₃ (H. Braekken, Kongl. Norske Vidensk. Selsk. Forh. Bd. II, Nr. 34. 1929). Wahrscheinlich C_3^2 (C_3^3). Untersuchung über: »Unsymmetrische Intensitätsverhältnisse in Drehkristallaufnahmen«.

Nr. 8. Hexagonale Netz-Oktaederstruktur (3).

Al(OH)₃ (Helen D. Megaw, Z. Krist. 87, 185. 1934). Mkl., pseudohex. $a = 8,624$ $b = 5,060$ $c = 9,699$ $\beta = 85^\circ 26'$; $Z = 8$; $C_{2h}^5 - P 2_1/n$. $d_B = 2,74$ $d_{AB} = 1,89$; $d_{AB} : d_A : d_B =$ (exp.) $1 : - : 1,45$ (theor.) $1 : 1,414 : 1,414$. Der Idealtyp von $Al(OH)_3$ wurde also schon in St. VIII. als mögliche Struktur abgeleitet; alle Strukturen Nr. 5—8 bestehen aus derselben Oktaederschicht; alle Strukturen sind hex. oder rho., der Position der Kationen wegen; die Vermutung, daß $AlCl_3$ dieselbe Struktur wie $CrCl_3$ hat, ist bei Nr. 7 erwähnt. (Siehe auch: H. Schwiersch, Chemie der Erde 8, 252. 1933.)

Nr. 14. AuCu₃-Typ = L12-Typ (Kubische Gitter-Kubooktaederstruktur).

(E. Zintl, A. Harder, Z. physik. Chemie. (A) 154, 47. 1931; E. Zintl, S. Neumayr, Z. Elektrochem. 39, 86. 1933.)

	$a = d_A$	$d_B = d_{AB}$
NaPb₃	4,873	3,445
CaPb₃	4,891	3,458
SrPb₃	4,955 $c = 5,025$ (tetr.)	3,528
CePb₃	4,864	3,439
CaTl₃	4,794	3,389
CaSn₃	4,732	3,345
CeSn₃	4,711	3,331

$$d_{AB} : d_A : d_B = (\text{exp. u. theor.}) 1 : 1,414 : 1$$

MnNi₃ (S. Kaya, A. Kußmann, Z. Physik 72, 293. 1931). Bei 25% *Mn* $a = 3,60$; geordnete Verteilung, ferromagnetisch, bei langer Wärmebehandlung; bei schneller Abkühlung statistische Verteilung, schwach ferromagnetisch bzw. paramagnetisch.

d) Kombinationen von trigonalen Prismen (St. VIII, S. 363).

CFe₃ (A. Westgren, Jernkontorets Ann. 1932, S. 457). Rh., $a = 4,517$ $b = 5,079$ $c = 6,730$, V_h^0 , $C : u_1 v_{1\frac{1}{2}} \dots$ ($u_1 = 0,43$ $v_1 = -0,13$), $8 Fe : xyz \dots$ ($x = 0,333$ $y = 0,175$ $z = 0,065$) $4 Fe : uv_{\frac{1}{2}} \dots$ ($u = -0,167$ $v = 0,04$) $d_A = 3,02$ $d_B = 2,62$ $d_{AB} = 2,01$; $d_{AB} : d_A : d_B = 1 : 1,50 : 1,30$. Erste Substanz AB_3 mit trig. prismatischer Umgebung.

CCo₃ (B. Jacobson, A. Westgren, Z. physikal. Ch. (B) 20, 361. 1933). Instabil. Zementitstruktur?.

CMn₃ (B. Jacobson, A. Westgren, Z. physikal. Ch. (B) 20, 361. 1933) rh., $Z = 4$. Zementittyp.

CNi₃ (B. Jacobson, A. Westgren, Z. physikal. Ch. (B) 20, 361. 1933). Hex. $a = 2,646$ $c = 4,329$ $c/a = 1,636$; *Ni*: hex. Packg.; *C*: eigenes Gitter, Intensität zu klein zur Erkennung; Koordinationszahl = 6, $d_{AB} = 1,87$. Einlagerungstyp, wahrscheinlich instabil, daher nicht unter Hägg'sche Regel fallend.

AlAg₃ (R. T. Phelps, W. P. Davey, Techn. Publ. Am. Inst. Min. 1931, Nr. 443). Dichtebestimmung, Überlegungen über Bindungsverhältnisse.

AlFe₃ (A. J. Bradley, A. H. Jay, Proc. Roy. Soc. (A) 136, 210. 1932; J. Iron Steel Inst. 1932, 339). Bei 18–40% *Al*: *AlFe₃*-Typ. *Al*: kub.flz., bilden ein Übergitter von doppelter Dimension wie innen-zentrierter *Fe*-Würfel.

MnZn₃ (N. Parravano, V. Montoro, Mem. R. Accad. Italia, 1, Nr. 4,1. 1930). Bei 20,70% *Mn* γ -Phase, kub.iz. $a = 9,195$; $Z = 12$; Dichte 6,5. Die Zerlegung des zentrierten Würfels durch Dreiteilung der Kante in 27 kleine zentrierte Würfel ergibt 54 Punktlagen, von denen 48 besetzt sind.

HgCd₃ (N. W. Taylor, J. Am. chem. Soc. **54**, 2713. 1932). Bei 75% Cd, $Z = 38$; tetr.iz. $a = 16,53$ $c = 12,09$ $c/a = 0,732$; Dichte 10,12; Überstruktur?

SnCu₃ (J. O. Linde, Ann. Physik (5) **8**, 124. 1931; Kersten-Maas, J. Am. chem. Soc. **55**, 1002. 1933). Hex., 16 Atome, regelmäßige aber nicht genauer festgestellte Atomverteilung.

PdCu₃ (J. O. Linde, Ann. Physik (5) **15**, 249. 1932). Kub.flz. $a = 3,648$ bis 3,673.

TiAl₃ (W. L. Fink, K. R. v. Horn, P. M. Budge, Techn. Publ., Amer. Inst. Mining metall. Engin. **1931**, Nr. 393, S. 4). Tetr. $a = 5,424$ $c = 8,574$ $c/a = 1,58$, $Z = 4$ RGr. 4d8. Atomanordnung wurde bestimmt, im Referat im Chem. Zbl. nicht angegeben.

[Fe(CN)₆]K₃ (C. Gottfried, J. G. Nagelschmidt, Z. Krist. **73**, 357. 1930;
[Cr(CN)₆]K₃ G. Nagelschmidt, Ver. K. W. Inst. f. Silikatt. **4**, 27. 1931;
[Mn(CN)₆]K₃ W. Büssem, C. Gottfried, Z. Krist. **84**, 317. 1933). Be-
[Ir(CN)₆]K₃ stimmung der RGr., Gitterkonst., Lage der Schwermetall-
[Fe(CN)₆]Rb₃ atome, Erklärung der rh. Pseudosymmetrie. Die ersten fünf
[Fe(CN)₆]Cs Verbindungen sind isomorph; die letzte weist eigenen Bau auf.
[Co(NO₂)₆]K₃ (A. Ferrari, C. Colla, Atti Linc. (6) **14**, 511. 1934). Kub.,
 $a = 10,32$.

f) Kombinationen von planaren und aplanaren Dreiecken (St. VIII, S. 367).

PJ₃ (H. Braekken, Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **5**, Nr. 52. 1933). Hex. $a = 7,11$ $c = 7,42$ $c/a = 1,04$; $Z = 2$; C_{3h}^1 , C_6^8 (C_{6h}^2). $J : xyz$ ($x = 0,30$ $y = 0,35$), wahrscheinlich wie in früheren Jodiden (BiJ usw.). Ausgesprochenes Molekülgitter; J in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, P im Zentrum oder etwas darüber; isomorph mit CHJ_3 .

PH₃ (G. Natta, E. Casazza, Gazz. **60**, 851. 1930).

AsH₃ T_h^2 , O_h^4 ; $Z = 4$ ergibt Dichte (-170°C) = 0,896 bzw. 1,96; $a = 6,31$ bzw. 6,40; P bzw. $As : \frac{111}{111}/\frac{111}{111}/\frac{111}{111}$ H nicht bestimmt. Wesentliche Abweichung von NH_3 -Typ.

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, fügen sich besonders die Halogenide und Oxyde, für welche die Deduktion der Strukturtypen in erster Linie Geltung hat, sehr gut in die Klassifikation der Strukturen AB_3 ein; aber auch Baupläne von Karbiden und Legierungen wurden theoretisch vorausgesagt.

Mineralogisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule und Universität.

Zürich, den 10. April 1934.

Eingegangen den 16. April 1934.

Kristallstruktur der Thallium-Wismut-Legierungen.

Von Arne Ölander in Stockholm.

Es ist bekannt, daß α -Thallium, welches unterhalb 227° beständig ist, hexagonal kristallisiert¹⁾, während β -Thallium, das oberhalb der genannten Temperatur existiert, kubisch flächenzentriert aufgebaut ist²⁾. Wismut kristallisiert rhomboedrisch, und zwar ist dessen Gitter als ein deformiertes einfach kubisches aufzufassen³⁾.

Die Legierungen dieser zwei Metalle zeigen zwei intermediäre Phasen; die thalliumreichere hat einen Umwandlungspunkt bei 82° . Zwecks anderer Messungen hatte ich Proben von solchen Legierungen längere Zeit bei erhöhter Temperatur aufbewahrt. Die dadurch gut homogenisierten Stückchen wurden gefeilt und die Späne in evakuierten Röhrchen 15 Minuten lang bei 150° rekristallisiert. Sie wurden dann in den Fokussierungskameras mit Chrom-K-Strahlung untersucht.

Dabei ergab sich, daß die thalliumreichere intermediäre Phase flächenzentriert kubisch kristallisiert, genau wie β -Thallium, und zwar ergaben sich die folgenden Kubuskanten:

Atompromille Thallium	672	799	884	961
Kubuskante in Ångström	4.928	.904	.869	.842

Die erste Probe ergab auch die Reflexe der anderen intermediären Phase, die letzte auch diejenige der hexagonalen Thalliumphase. Die zwei übrigen zeigen, wie die Gitterdimensionen sich mit der Zusammensetzung ändern. Die Kubuskanten in den zweiphasigen Legierungen ergeben dann, daß diese Phase zwischen 73 und 96% Thallium beständig ist.

Die andere Phase ist hexagonal. Eine Probe von 454 Atompromille Thallium gab die folgenden Reflexe:

Pulverphotogramm von $Tl_{0.454}Bi_{0.546}$, Cr-K-Strahlung.

$h\ k\ l$		$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{ber.}}$
001	α	.1132	.1147	s	1.5
	?	.1213		s +	
110	β	.1353	.1360	m	8
101	β	.1404	.1404	m	7
110	α	.1638	.1641	st +	26
101	α	.1698	.1694	st	22
200	α		.2189	—	0
	?	.2556		ss	
201	β	.2783	.2764	s	3
111	α	.2799	.2789	m	3

1) Genaue Bestimmung bei Persson und Westgren, Z. physik. Chem. 136 (1928) 208. 2) Sekito, Z. Kristallogr. 74 (1930) 189.

3) Bradley, Philos. Mag. 47 (1924) 657.

$h \cdot k \cdot l$		$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{ber.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{ber.}}$
201	α	3348	3336	st	10
002	β	3821	3803	ss	0,8
210	α		3830	—	0
300	β	4089	4080	s	2
211	β	4128	4124	m	4
002	α	4599	4589	s+	3
300	α	4918	4924	st	8
211	α	4983	4977	st+	13
102	α		5134	—	0
112	β	5177	5163	s	4
220	β	5446	5440	s	2
	?	5921		ss	
301	α	6077	6071	s	1,6
112	$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \\ a_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6234 \\ 6251 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6227 \\ 6238 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} st \\ m \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \\ 5 \end{array} \right.$
220	$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \\ a_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6561 \\ 6572 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6562 \\ 6573 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} m+ \\ m- \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \\ 3 \end{array} \right.$
202	a_1		6774	—	0
311	β	6854	6844	s	4
310	a_1		7109	—	0
221	$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \\ a_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7708 \\ 7733 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7708 \\ 7722 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} s \\ ss \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4 \\ 0,7 \end{array} \right.$
302	β	7890	7883	s	5
401	β	8203	8204	ss	2
311	$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \\ a_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8248 \\ 8280 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8255 \\ 8269 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} st \\ m \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13 \\ 7 \end{array} \right.$
212	a_1		8415	—	0
003	β		8556	—	0,1
320	β		8614	—	0
400	a_1		8749	—	0
103	β	9009	9010	ss	3
222	β	9244	9243	s	8
302	$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \\ a_2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9502 \\ 9540 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9508 \\ 9524 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} st \\ m \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25 \\ 13 \end{array} \right.$
321	β	9562	9565	s	10
312	β		9696	—	0

Für die α_1 -Linien gilt

$$\sin^2 \theta = 0.054682 (h^2 + hk + k^2) + 0.11467 \cdot l^2.$$

Mit dem Wert 2.295033 \AA für die Wellenlänge der $\text{Cr-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ergeben sich für diese und drei anderen Proben folgende Dimensionen der Elementarzelle:

Atompromille Thallium	205	385	454	571
a	5.670	660	642	642
c	3.369	372	374	375
c/a	0.5941	.5957	.5980	.5982

Die erste Probe gab auch Wismutlinien, die nicht merklich verschoben waren; die letzte auch die Linien der kubischen Phase. Das Existenzgebiet der hexagonalen Phase erstreckt sich zwischen 34 und 46 Atomprozent Thallium.

Es ist bemerkenswert, daß die Kanten a und c sich in entgegengesetzter Richtung ändern, wenn die Zusammensetzung variiert.

Diese Elementarzelle enthält drei Atome; dabei berechnet sich das spezifische Gewicht zu 11.0.

Es gibt keine drei äquivalenten Atomlagen, die die gefundenen Intensitäten erklären und dem Raumbedürfnis der Atome entsprechen. Dagegen kommen folgende 1 + 2 Atomlagen in Frage:

Raumgruppe	D_{6h}^1	000	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$
	C_{3v}^1	000	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} u$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} u$
	D_{3d}^1	000	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} u$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u}$
nebst	C_{3v}^1	000	$\frac{1}{3} \frac{2}{3} u$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3} v$

Eine Durchrechnung zeigte, daß der Parameter nahe $\frac{1}{2}$ sein muß, um die beobachteten Intensitäten zu erklären. Dann ist es am wahrscheinlichsten, daß die Struktur die Symmetrie von D_{6h}^1 wirklich besitzt. In der obigen Tabelle sind die Intensitäten angegeben, wie sie sich aus den Atomlagen

$$000 \qquad \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3} \qquad \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$$

berechnen lassen. Die Übereinstimmung mit den geschätzten Linienintensitäten ist sehr gut, nur die Linien α 111 und 301 sowie β 300 und 211 sind etwas zu stark, während β 401 etwas schwach erscheint.

Nun entsteht die Frage, ob Thallium- und Wismutatome sich regellos auf die drei Punkte verteilen, oder ob Thallium in 000 liegt und Wismut in den zwei anderen. Wegen der sehr nahe gleichen Streuvermögen dieser zwei Atomarten können die Röntgenstrahlen dies nicht entscheiden.

Kurnakow, Schemschuschny und Tararin¹⁾ haben das elektrische Leitungsvermögen dieser Legierungen untersucht. Sie fanden, daß je näher der Wismutgehalt der Formel Bi_2Tl war, um so größer die Leitfähigkeit. Da diese Größe oft ein Maximum hat, wenn der Kristall einen geordneten Aufbau besitzt, würde diese Tatsache darauf deuten, daß die Atome nicht regellos verteilt sind.

Inzwischen habe ich die Elektrodenpotentiale dieser Legierungen gemessen²⁾. Die Temperaturkoeffizienten dieser Potentiale sind auch gegen eine geordnete Atomverteilung empfindlich, und sie zeigten, daß jedenfalls

1) Kurnakow, Schemschuschny und Tararin, Z. anorg. allg. Chem. 83 (1913) 200. 2) Ölander, Z. physik. Chem. (A) im Druck.

eine erhebliche Unordnung bestehen muß. Es war möglich, eine wenn auch unsichere Schätzung dieser Unordnung zu machen (l. c.) und sie ergab, daß bei der Zusammensetzung Bi_2Tl nur etwa zwei Drittel aller Elementarzellen die richtige Zusammensetzung — Tl in 000, Bi in $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$ — besitzen, während alle übrigen Zellen fehlplazierte Atome enthalten.

Diese Struktur — abwechselnde Ebenen mit Sechsecken aus (hauptsächlich) Wismut und Dreiecken aus (hauptsächlich) Thallium — scheint nicht früher beobachtet worden zu sein. Kleinster Atomabstand $Tl-Tl$ ist nach der c -Achse 3.369—3.375 Å, kleinster Abstand $Bi-Bi$ in den Sechsecken 3.274—3.258 Å, und der Abstand $Tl-Bi$ 3.682—3.669 Å (die Größen beziehen sich auf die Zusammensetzungen 34 und 46% Thallium).

Die kubische Phase scheint von ungeordnetem Aufbau zu sein (l. c.), doch könnte man sich denken, daß sie bei der Zusammensetzung Tl_7Bi eine ganz schwache Tendenz zur Ordnung besitzt, ähnlich wie dies — nur ausgesprochener — bei Tl_7Pb erschien¹⁾.

Es mag noch erwähnt werden, daß die kubische Phase auch bei höherer Temperatur durch ein Zweiphasengebiet von β -Thallium getrennt ist.

Diese Arbeit wurde von Längmanska Kulturfonden finanziell unterstützt, wofür ich meinen herzlichsten Dank ausspreche.

1) Ölander, Z. physik. Chem. (A) 168 (1934) 274.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

Eingegangen den 5. Mai 1934.

Pulverphotogramme eines neuen Eisencarbides.

Von Gunnar Hägg in Stockholm.

In der letzten Zeit sind mehrere Beobachtungen gemacht worden, die die Existenz eines bisher unbekannten Eisencarbides andeuten. Die Untersuchungen sind sämtlich an Präparaten ausgeführt worden, die durch Behandlung von Fe_2O_3 oder Fe mit CO bei tiefen Temperaturen hergestellt sind. Fischer und Bahr¹⁾ erhielten durch CO -Behandlung von Fe_2O_3 während einer Woche bei 270° ein Präparat, dem sie die Formel Fe_3C_4 zuteilten. Glud, v. Otto und Ritter²⁾ sind aber der Ansicht, daß unter gleichartigen Verhältnissen das Carbid Fe_2C gebildet wird und heben hervor, daß auch die Aufkohlungskurven von Fischer und Bahr nur unter Annahme dieser Formel gedeutet werden können. Hofmann und Groll³⁾ haben Pulverphotogramme von Präparaten aufgenommen, die in gleichartiger Weise hergestellt waren und dabei Interferenzen erhalten, die sie keiner bisher bekannten $Fe-C$ - oder

1) Fischer, F., und Bahr, H. A., Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle 8 (1929) 255.

2) Glud, W., Otto, K. v., und Ritter, H., Ber. dtsch. chem. Ges. 62 (1929) 2483.

3) Hofmann, U., u. Groll, E., Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 414.

Fe-O-Phase zuschreiben können. Endlich vertreten Bahr und Jessen¹⁾ die Ansicht, daß das Carbid Fe_2C wahrscheinlich rein erhalten wird, wenn bei tiefer Temperatur ausreduziertes Eisen bei möglichst tiefen Temperaturen (225° und darunter) mit CO behandelt wird. Zwischen 230° und 400° entstehen wahrscheinlich außer elementarem Kohlenstoff Mischungen von Fe_2C und Fe_3C und oberhalb 400° nur Fe_3C . Sie sind ferner der Meinung, daß man durch CO -Behandlung von Eisenoxyden nie sauerstofffreie Präparate erhalten kann. Das an der Oberfläche der Körner gebildete Carbid soll nämlich die Reduktion im Inneren verhindern.

Der Verfasser hat eine große Anzahl CO -Behandlungen von Fe_2O_3 und ausreduziertem Fe ausgeführt und Pulverphotogramme von den erhaltenen Präparaten aufgenommen. In vielen Fällen zeigen die Photogramme eine Reihe bisher unbekannter Interferenzen, die wahrscheinlich dem Carbid Fe_2C entsprechen. Bezüglich der Bildungsverhältnisse dieser Phase wurden die Resultate von Bahr und Jessen bestätigt. Die stärksten Linien der neuen Phase zeigt ein Präparat, das aus Fe durch CO -Behandlung während 430 Stunden bei 225° hergestellt wurde. Das Fe war durch Wasserstoffreduktion von Fe_2O_3 während 1080 Stunden bei 250° erhalten. Die Photogramme zeigen hauptsächlich die neue Reihe von Interferenzen, aber außerdem sehr schwache Linien von Fe_3C und Fe_3O_4 . Der Fe_3O_4 -Anteil konnte durch Behandlung mit Schwefelsäure weggeschafft werden. Das Resultat zeigt, daß Fe_3C schon bei 225° gebildet werden kann. Bei höherer Temperatur wächst die Menge von Fe_3C auf Kosten des neuen Carbids. Noch bei 320° wird aber ziemlich viel des letzteren gebildet und seine Linien können von Präparaten erhalten werden, die bei 350° hergestellt waren.

Werden die Präparate im Vakuum bei 500° erhitzt, so verschwinden die Linien der neuen Phase und nur die Fe_3C -Linien bleiben übrig. Dies deutet darauf hin, daß die neue Phase mehr Kohlenstoff als Fe_3C enthält. Beim Zerfall entsteht darum Fe_3C und Kohlenstoff, welcher letzterer keine deutlichen Interferenzen gibt. Wäre die neue Phase kohlenstoffärmer als Fe_3C , so würde Fe_3C und Fe entstehen, und also α - Fe -Linien auftreten.

Es ist bemerkenswert, daß die neue Linienreihe, die doch bei mehr als zehn Präparaten gefunden worden ist, nicht die von Hofmann und Groll gefundenen Linien enthält. Die von diesen Forschern beobachteten Linien wurden in keinem Falle gefunden, obwohl Herstellungsversuche unter vollkommen gleichen Bedingungen ausgeführt worden sind.

Es ist noch nicht gelungen, die Photogramme der neuen Phase zu indizieren. Um in der Zukunft Vergleiche zu ermöglichen, werden jedoch in der Tabelle I die beobachteten Linienlagen mitgeteilt. Die Ergebnisse sind Photogrammen entnommen, die mit Fe - K -Strahlung in Fokuskameras erhalten wurden. Linien, die mit Sicherheit anderen schon bekannten Phasen gehören, sind nicht aufgeführt, und es bleiben dann nur drei Linien zurück, die möglicherweise ganz oder teilweise von α - Fe oder Fe_3C verursacht sein können.

1) Bahr, H. A., und Jessen, V., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1238.

Tabelle I.

Pulverlinien der neuen Eisencarbidphase. *Fe-K*-Strahlung.

I ¹⁾	Sin ² θ , beob. <i>R</i>	I	Sin ² θ , beob. <i>R</i>	I	Sin ² θ , beob. <i>R</i>
s. —	0.1336 β	s. +	0.2548 <i>a</i>	s.	0.5225 <i>a</i>
s.	1497 β	m.	2852 <i>a</i>	s., br.	5753 <i>a</i>
s. +	1603 <i>a</i>	s.	2995 <i>a</i>	s., br.	5975 <i>a</i>
m.	1804 <i>a</i>	s., br.	3139 <i>a</i>	st.	6325 <i>a</i>
s. s.	1863 β	s., br.	3299 <i>a</i>	s. +	6430 <i>a</i>
m.	1935 <i>a</i>	s. s., br.	3415 <i>a</i>	s., br.	6601 <i>a</i>
s.	1962 <i>a</i>	s. s., br.	3540 <i>a</i>	s., br.	6836 <i>a</i>
s. +	2111 ²⁾ <i>a</i>	m.	3762 <i>a</i>	m.	6940 <i>a</i>
st.	2180 <i>a</i>	s.	4094 <i>a</i>	s., br.	7145 <i>a</i>
st.	2248 <i>a</i>	s.	4289 <i>a</i>	st.	7345 <i>a</i>
s.	2295 ³⁾ <i>a</i>	s.	4609 <i>a</i>	s. +, s. br.	7558 <i>a</i>
s.	2331 ²⁾ <i>a</i>	s.	4938 <i>a</i>	s., br.	7831 <i>a</i>
s., br.	2392 <i>a</i>	s.	5192 <i>a</i>		

In Photogrammen von verschiedenen Präparaten sind die relativen Intensitäten dieser Linien konstant und sie scheinen darum von einer einzigen Phase verursacht zu sein.

Die Indizierung gelang, wie erwähnt, nicht, obwohl eine Konstante = 0,045 gefunden wurde, die offenbar eine große Rolle spielt. Die ersten sichtbaren Linien treten bei so großen Ablenkungswinkeln auf, daß die Elementardimensionen nicht allzu groß sein können, und die relativ große Linienzahl scheint darum auf eine ziemlich niedrige Symmetrie zu deuten.

Es ist nicht unmöglich, daß diese neue Carbidphase eine Rolle beim Zerfall von Martensit und Austenit spielen kann, und daß sie bei der Bildung von Zementit aus Kohlenstoff und Eisen auftritt. Bei Untersuchungen über die Vorgänge beim Anlassen von abgeschreckten Kohlenstoffstählen ist es aber dem Verfasser nicht gelungen, die Linien der Phase zu finden.

1) Intensitäten: s schwach, st stark, m mittel, br. breit; + bedeutet stärkere, — schwächere Intensität.

2) Möglicherweise eine Fe_3C -Linie.

3) Möglicherweise eine Fe_3C - oder eine α - Fe -Linie.

Stockholm, Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, Metallographisches Institut. Mai 1934.

Eingegangen am 10. Mai 1934.

Bücherbesprechungen.

Wien-Harms, **Handbuch der Experimentalphysik**, Bd. XII, Elektrochemie, 2. Teil, herausgegeben von K. Fajans und E. Schwartz. Elektromotorische Kräfte von C. Drucker und C. Tubandt, Polarisationserscheinungen von R. Kremann, Elektrochemie der Phasengrenzen von E. Lange und O. Koenig. 18 × 24 cm, XIX und 483 S. mit 103 Figuren im Text. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1933. RM. 38.—, geb. RM. 40.—.

Dem ersten Teil des Bandes »Elektrochemie«, der die Erscheinungen innerhalb der Elektrolyte behandelte, ist jetzt im Rahmen des Handbuches der Experimentalphysik der zweite Teilband gefolgt, der die noch wesentlich komplizierteren Vorgänge an der Grenze der flüssigen oder festen Elektrolyte darzustellen unternimmt. An den Grenzflächen der Elektrolyte drängt sich ein gewaltiger Komplex von thermodynamischen, elektroatomistischen, molekularkinetischen und strukturellen Problemen zusammen, und zwar nicht nur im übertragenen, sondern schon im einfach räumlichen Sinne, und kein Mittel ist uns bisher gegeben, die Zusammensetzung, die Ladungsverteilung, die Struktur der Grenzschicht flüssig-fest oder fest-flüssig direkt zu untersuchen. Daher die Beschränktheit und relative Einförmigkeit der Untersuchungsmethoden, die Unsicherheit in der Deutung uralter Beobachtungen, die auf Jahrzehnte faszinierende Wirkung von recht grob vereinfachenden Bildern, der Kampf mit Scheinproblemen, die Wahl ungeeigneter Versuchsbedingungen und vieles andere.

Dieser, auch heute leider noch nicht überwundene Zustand wirkt sich in den Hauptabschnitten des vorliegenden Buches aus, in den wesentlich referierend gehaltenen Beiträgen von C. Drucker über elektromotorische Kräfte in galvanischen Ketten mit flüssigen Elektrolyten und von R. Kremann über Polarisationserscheinungen, und macht diesen Teil des Buches zu einer manchmal etwas ermüdenden Lektüre. Demgegenüber kommt dem kurzen und in seinem engen Rahmen erschöpfenden Artikel von C. Tubandt über elektromotorische Kräfte in galvanischen Ketten mit festen Elektrolyten die relative Neuheit der Untersuchungen und Fragestellungen sowie das Verarbeiten neuester Beiträge aus dem eigenen Forschungskreise zugute. Besonders ist es aber der umfassende Beitrag von E. Lange (unter Mitarbeit von M. Andauer und J. Monheim) und F. O. Koenig über die »Elektrochemie der Phasengrenzen«, der mir Ausblicke auf eine lichtere Zukunft des ganzen Gebietes zu gewähren scheint. Hier ist, allerdings wesentlich mit Beschränkung auf thermodynamisches Gleichgewicht, wohl zum erstenmal eine vom Einfachen zum Komplizierteren fortschreitende vollständige Systematik der elektrochemischen Zustände und (reversiblen) Veränderungen an einer oder mehreren Phasengrenzflächen gegeben (1. Kapitel: Allgemeine Thermodynamik der Phasengrenzpotentiale); durch saubere Definitionen und Unterscheidung der verschiedenen elektrischen und chemischen Arbeitsanteile beim Übergang geladener Teilchen aus einer Phase in die andere wird die Gesamtaufgabe in einfache Teilaufgaben zerlegt und die prinzipielle Meßbarkeit oder Unmeßbarkeit der verschiedenen Einzelglieder erläutert.

Die Rolle, die das »potentialbestimmende Ion« gegenüber anderen Ionenarten spielt, ist m. W. mit solcher Evidenz bisher noch nicht an anderer Stelle hervorgehoben worden. Weitere Kapitel behandeln die Voltapotentiale an elektrochemischen Zweiphasengrenzen, mit ausführlicher Beschreibung der Meßmethoden, die Peltierwärmen an Zweiphasengrenzen — ein noch umstrittenes Gebiet — und dann die eigentlichen Oberflächenfragen: Adsorption potentialbestimmender Ionen, Elektrokapillarercheinungen und, in einem Schlußkapitel, die elektrokinetischen Erscheinungen. Überall wird der Leser hier auf unbedingte Sauberkeit in Disposition und Ausführung sowie auf die Vermittlung der neuesten theoretischen und experimentellen Resultate rechnen können.

So kann das Buch alles in allem doch als eine prägnante und wertvolle Monographie der elektrochemischen Grenzflächenfragen gewertet werden. Die noch bestehenden Schwierigkeiten auf dem Gebiet der elektrischen Reaktionskinetik, des gehemmten oder ungehemmten Elektronen- und Ionenaustausches zwischen metallischen und elektrolytischen Phasen sollten für die jüngere Generation gerade ein Ansporn sein, mit neuer Schärfe an diese Probleme heranzugehen, zumal wir uns hier in einem erfreulichen internationalen Wettstreit befinden, der schon verheißungsvolle Früchte gezeitigt hat.

W. Schottky, Berlin.

Typisierung von deformierten Tonschiefern mit optischen und röntgenoptischen Mitteln.

Von

Bruno Sander in Innsbruck.

(Mit 14 Textfiguren.)

Es wird eine Reihe von deformierten Tonschiefern und Kalkton-schiefern von geringerer und stärkerer Kristallisation so zusammen-gestellt, daß sich typische Fälle der Deformation unterscheiden lassen und sich die Verwendbarkeit optischer und röntgenoptischer Unter-suchungsmittel aufzeigen läßt.

Zur Bearbeitung wurden nach entsprechenden Voruntersuchungen folgende Typen von kalkigen und kalkfreien Tonschiefern planmäßig gewählt:

1. Wildschönauer Tonschiefer als fast reine Muskowitfilme mit bloß vorgezeichneter Feinschichtung (ss) und mehreren »Transversalschieferungen« (s_1 , s_2 usw.) in einem, wie sich immer erwies, leicht wählbaren Koordinatensystem a , b , c (16); für optische und röntgenoptische Kennzeichnung zugängliche Scherflächentektonite; meist B und $B-B'$ Tektonite.

2. Mariataler Dachschiefer als Muskowit-Kalzitgefüge mit sedi-mentär angelegtem ss , auf welchem Fossile liegen, deren stetige (Ammoniten) oder unstetige (Belemniten) Deformation die Gesteinsdeformation auch im Betrage kontrollieren läßt und bequeme Koordinaten a , b , c für die Beschreibung liefert. Optisch und röntgenoptisch zugängliche B -Tektonite.

3. Etwas höher kristalline und daher sowohl der U -Tisch-, als der röntgenoptischen Untersuchung zugängliche blastopsammitische B -Tektonite aus dem Brennergebiet (Tirol) und aus Finnland.

Folgender Gang der Untersuchung bewährte sich bei genauester Einhaltung und zeichnerischer Buchung aller Präparate und Beobachtungen.

Zu den am Handstück sichtbaren Koordinaten parallel und senkrecht gestellte polierte Anschliffe werden mit Glycerin benetzt und mit Binokularlupe untersucht. Das ergibt ein Blockdiagramm mit vielen Eintragungen, in welches auch die später erhaltenen Daten eingetragen werden. Von den Anschliffen werden mit genauester Festhaltung der (dreidimensionalen!) Orientierung gegenüber dem Handstück die Dünnschliffe

genommen. Deren Untersuchung unter dem Mikroskop mit Gips und bis zu Immersionsobjektiven ergibt außer der üblichen Beschreibung besonders: Relativbewegungen in den Scherflächen; die zu den Flächen und Achsen des Gefüges korrelierten Glimmerregeln; die mikrometrisch gemessenen Korngrößen- und Scherflächenabstände voneinander; Homogenitätsbereiche des Gefüges; Verteilung, Häufigkeit und Gestalt der Kornarten. Dies dient nicht nur unmittelbar der Gefügeanalyse, sondern ermöglicht erst die Wahl der Dünnschliffe und der wie die Schliffe genau zu orientierenden Plättchen für die Röntgenaufnahme. Diese Plättchen werden unter Glycerin (beiderseits) unter dem Mikroskop voruntersucht, und mit Tusche wird der in bezug auf Homogenität, Definiertheit und Fragestellung erwünschte Bereich für den Primärstrahl umgrenzt.

Der röntgenoptischen Untersuchung liegen 36 Aufnahmen teils mit absichtlich gemischter, teils mit homogener Strahlung *MoK α_1* einer Müllerschen Kreuzfokusröhre zugrunde. Für Beistellung dieser und anderer Behelfe bin ich der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe, für wertvolle tätige Mitarbeit bei der Erstellung des Röntgenariums der Firma Ing. Karl Hefel-Innsbruck, für die unermüdliche Überwachung und gewissenhafte Buchung der Aufnahmen, für die *U*-Tischdiagramme und für die Reinzeichnung der Abbildungen Herrn Dr. Ladurner am Innsbrucker Institut verpflichtet. Herrn Hofrat Schaffer vom Naturhistorischen Hofmuseum Wien danke ich die Überlassung von Proben seiner Mariataler Dachschiefer.

Ein Bericht über Erfahrungen mit der Röntgenaufnahme an anderen Gesteinen (Quarzit, Marmor, dichte Sedimente) und damit Zusammenfassendes über diese Untersuchungsmethode folgt bei anderer Gelegenheit.

Mit Tonen, Tonschiefern und Dachschiefern hat sich die Literatur, was die Bestimmung der Gemengteile anlangt, neuerlich mit manchem Erfolge befaßt (2, 9, 15, 19; vgl. auch Boswell, *On the Mineralogy of Sedimentary Rocks*, London 1933). Das Gefüge dieser Gesteine wurde beachtet und, mehrfach kontrovers, erörtert (1, 2, 4, 5, 8, 10, 12, 14, 21). Hierbei traten neben wertvollen Angaben mehrfach meines Erachtens unnotwendige Mißverständnisse zutage und auch Behauptungen, welche mir schärferer begrifflicher Fassung und methodisch genauerer Prüfung zugänglich schienen. Ohne mich auf dem hier gegebenen Raum beipflichtend und kritisch mit diesen Arbeiten auseinanderzusetzen, habe ich versucht, an Beispielen einen Weg aufzuzeigen, wie man das Gefüge solcher Gesteine schärfer kennzeichnen kann, statt bei allzu vagen Fassungen von Begriffen, wie Belastungsmetamorphose u. a. m. zu verbleiben. Hierbei werden an Tonen und Tonschiefern die bisher fehlenden Gefügeanalysen

mit Röntgenstrahlen die entscheidende Rolle spielen, weshalb ich aus den Arbeiten des Innsbrucker Röntgenariums vorläufig gerade solche Beispiele an das Wenige anschloß, was bisher an röntgenoptischen Gefügeuntersuchungen anderer Gesteine vorliegt (13, 17).

I. Paläozoische Wildschönauer Tonschiefer (Tirol).

Besser als an irgendeinem anderen bisher untersuchten Gefüge lassen sich am Muskowitfz dieser Tonglimmerschiefer — ohne *U*-Tisch — mehrere Bestätigungen grundsätzlicher, schon (16) geäußelter Ansichten erhalten. Typische Züge sind folgende: Ungleichscharige, zweisecharige Zerschörung s_1 und s_2 mit *B*-Achse als Schnittgerade von s_1 und s_2 , als Achse der Glimmerflexuren und, wenn *B* in der Feinschichtung *ss* liegt, als Achse der aus *ss* durch s_1 oder s_2 gebildeten Scherfältchen. Die Scherflächen schneiden *ss* unter verschiedenen kleinen (17° — 20°) oder größeren (60°) Winkeln. *B* liegt entweder in *ss* oder schief zu *ss* (schiefe Überprägung der *B*-Achse über *ss*). Im Handstückbereich ist die Umformung meist affin, im Millimeterbereich nichtaffin: *ss* ist im ganzen eben geblieben, aber durch Millimeter-Scherfältchen geschlängelt. Das steht gegenüber dem normalen Falle in Tektoniten, daß die kleineren Bereiche affin, die größeren nichtaffin verformt sind.

Von den ungleichen Scharen s_1 und s_2 , welche untereinander 60° — 90° bilden, ist s_1 eine weniger dichte Scherflächenschar, welche den in s_2 liegenden Glimmerfz in Flexurenzeilen mit gut ablesbarer Relativbewegung zerlegt und deutlich anschließend an diesen Vorgang, als Steigerung desselben, bisweilen den Glimmer aus s_2 heraus- und in s_1 einregelt. Sitzen die s_1 -Flächen dicht, so kann das zu einer durchgreifenden Umregelung des ganzen (nur noch spärliche insulare Reste der s_2 -Regel zeigenden) Glimmerfilzes im Sinne einer Rotation der Glimmerplättchen in verschiedene Lagen um *B* (Gürtellagen) oder bis genau in s_1 führen. *ss* wird von s_1 ebenfalls in Flexuren gelegt oder scharf zerschert, beides mit leicht ablesbarer Relativbewegung. s_1 ist als Scherfläche angelegt und manchmal nachweislich mehrere Male als solche betätigt. Immer hat s_1 schon bei seinem ersten Auftreten s_2 vorgefunden. s_2 ist wahrscheinlich, nicht aber direkt nachweislich, auch erstmalig schon als Scherfläche angelegt wie s_1 , immer unter Winkeln zu *ss*, also wie s_1 als „Transversalschieferung“. Nachweislich aber ist s_2 als Scherfläche betätigt, zuweilen mehrere Male wie s_1 . Die wechselweise Betätigung der beiden auf ein Bewegungsbild und einen Deformationsakt ungleichschariger Scherung beziehbaren Scherflächen s_1 und s_2 ist dank der guten Ablesbarkeit der Relativbewegung (durch Mikroflexuren und -Verwerfungen) in keinem Gefüge

bisher so eindeutig erweisbar gewesen, wie in diesen Gesteinen, wofür man namentlich den konkreten Fall Nr. 3 einsehen möge. Die Scherung in s_2 führt zu den Falten von ss , deren Scherfaltencharakter nachweislich ist und sicher für viele analoge Faltungen in derartigen Tonschiefern zutrifft, während der Fall von Biegefaltung heterogener Lagen in Tonschiefern ja ebenfalls schon (16) ausführlich dargestellt ist. Dazu ist noch zu beachten, daß während der Betätigung einer Scherflächenschar im Tonschiefer an einer Einlage sowohl Scherfalten, als Biegefalten im selben Deformationsakt und Korrelat zueinander entstehen können. s_2 ist die Einregelungsebene der Muskowitschüppchen und als solche bis ins letzte Korngefüge stetig verteilt; etwas geringere Dichte der Scherflächen kommt gelegentlich bei neuerlicher Betätigung von s_2 vor. Der in s_2 geregelte Muskowitfilz kann gelegentlich von Scherflächen unter kleinen Winkeln geschnitten werden. In diesem Falle, wie beim Schnitt mit s_1 , werden die Glimmer nicht — wie in anderen beschriebenen Beispielen (16) — im Korne quer zu (001) zerschert, sondern auf dem Wege über Flexuren durch Biegleitung, also immer mit Gleitung längs (001) zwischen und in den Körnern des Filzes umgeregelt. In allen Röntgenbildern ist es s_2 , welches zu Worte kommt.

Rechtwinklig gekreuzte Strains, bzw. Bewegungsbilder mit Bewegung längs B kommen vor von leichter (nur röntgenoptisch aus der Monosymmetrie der Bilder mit Primärstrahl // B erschließbaren) (0kl)-Regelung der Glimmer (16) an bis zu deutlich gekreuzten B -Achsen und (0kl)-Scherflächen; oft treten durch Kreuzung zweier an sich monokliner B -Achsen triklone Züge am Gesamtgefüge auf. Typisch sind also auch bei diesen Gesteinen die übersichtlichen Gefüge, welche mit Hilfe schon am Handstück mit Anschliff sichtbaren Raumdaten solche Koordinaten (a , b , c) zu wählen gestatten, mit welchen die Beschreibung einfach und mit anderen Fällen vergleichbar zu machen ist (16).

Die Relativbewegung in den ($h0l$)-Scherflächen läßt zwei Fälle unterscheiden (Fig. 1a und b).

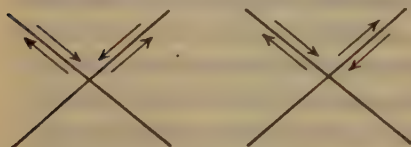


Fig. 1 (a links, b rechts).

In Fall a ist s_1 und s_2 gleichzeitig betätigt, im Fall b ungleichzeitig nach Rotation gegenüber der Außenkraft. Als Beispiel der geordneten Darstellung einer schiefer Überprägung dient Nr. 9.

Die Stücke entnahm ich teils dem Anstehenden bei Paß Turn (Grenze Tirol—Salzburg), teils absichtlich wahllos dem gemischten Schotter eines Bachbettes, um ohne jede Auslese Beispiele für die Darstellbarkeit

mit den Gefügekoordinaten geben zu können. Es fanden sich Typen gerader und schiefer Überprägung, besonders häufig, wie auch von anderen Gesteinen betont ist, die ersteren.

Einzelbeispiele:

1. Deutliches sedimentäres Parallelgefüge »ss« ist schiefwinklig zu ss überprägt und geregelt. Dem Umformungsgefüge lassen sich für Beschreibung und Gefügeanalyse bequeme Koordinaten entnehmen (s. Fig. 2), nach welchen auch die Lagen für Schliffe $\perp a$ und $\perp b$ und für Röntgenpräparate ($\perp a$, $\perp b$, $\perp c$) gewählt wurden. Eine B-Achse ergibt sich im Handstück als lineare Zeichnung auf der Fläche bester Spaltbarkeit ($= s_2$), im Dünnschliff als Schnittgerade zwischen verschiedenen (höl)-Flächen einer deutlich ungleichscharigen Zerschörung: s_1 und s_2 . Die Relativbewegung läßt sich für s_1 und s_2 unmittelbar ablesen aus dem Feingefüge im Schliff und ergibt die ungefähre Richtung der gefügeprägenden Außenkraft am untersuchten Bereich (s. Fig. 2 Doppelpfeil). s_1 ist weniger dicht, als s_2 und bildet von 0,045 bis

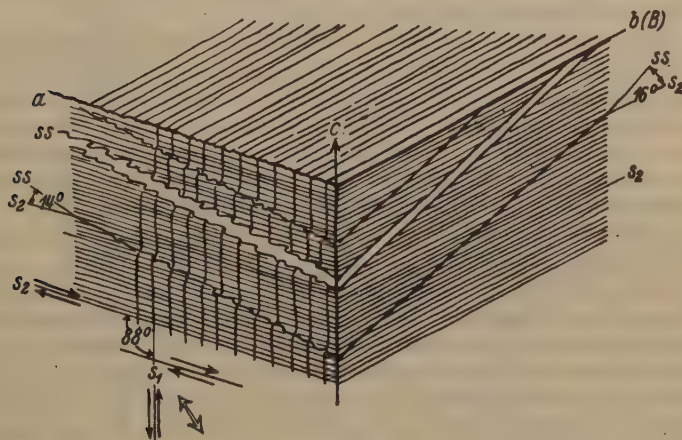


Fig. 2.

0,045 mm in ihrer Mächtigkeit an- und abschwellende Lagen, welche einander in Abständen um 0,1 mm folgen. Diese s_1 Lagen sind erfüllt von entweder undeutlich geregeltem oder im Sinne einer Flexur im Muskowitfilz von s_2 umgeregeltem Muskowit. s_2 entspricht keine Unstetigkeit, sondern die Einregelung der Muskowite mit (001) // s_2 . Diese Regel erscheint im Schliff $\perp b$ vollkommener, als im Schliff $\perp a$, dessen Schlifflage eben s_1 -Lagen mit anschnitt. Die Fältelung von ss, wo ss durch mechanische heterogene Lagen gegeben, also nicht bloße Vorzeichnung ist, kann wie in anderen Fällen, trotzdem sie in scherungsgeregeltem Glimmerfilz liegt, sehr wohl andere Teilbewegungen haben. Die Ungleichscharigkeit ist vielleicht dadurch mitbedingt, daß die eine Schar s_2 den wahrscheinlich ebenfalls schon gefügeanisotropen ss-Flächen viel näher liegt, als die andere (s_1). Mit ss bildet die markanteste Scherfläche s_2 einen Winkel von 17° – 20° .

Die Röntgenbilder sind für Plättchen $\perp a$ und $\perp b$ »Streifenbilder« (Fig. 14) mit ungleichem Oben und Unten (bei horizontalem s_2). In diesem Falle sind also typische Streifenbilder von fast reinem Muskowitfilz geliefert bei Durchstrahlung parallel zu s_2 , also zur Einregelungsebene der Glimmerschüppchen. Die Regelung ist so gut, daß der ganze Filz ein System bildet, welches im Konoskop eine wahrnehmbare Pendelbarre gibt. Diese Erscheinung (in Schliff $\perp a$) ist der einzige optische Hinweis darauf, daß in diesem Filz Drehlagen der Muskowite um eine Achse $// (001)$ mitvertreten sind. Einen sicheren Beweis ergeben die Röntgenbilder für Präparat $\perp a$ und $\perp b$. In beiden Fällen ergeben zum Primärstrahl (also zu a und b) geneigte Glimmer-(001) einen nur oben oder nur unten auftretenden Reflex, wobei s_2 horizontal steht. Dieser Reflex ist zu beziehen auf dachziegelartig gegen den Primärstrahl einfallende (001)-Flächen des Muskowits. Es erweisen also die Röntgenbilder einen merklich triklinen Bau des s_2 -Muskowitfilzes in den Präparaten $\perp b$ und sind darin leistungsfähiger als die optische Methode. Im Falle der Durchleuchtung parallel a würde der Reflex mit der schon optisch feststellbaren Regel innerhalb von s_1 -Lagen übereinstimmen. Bei Durchleuchtung $// c$ findet weder diese Glimmerlage noch die in Handstück und Schliff deutliche B -Achse (s. o.) eine Abbildung, was für die Praxis der Feststellung von B zu beachten ist.

Das Gestein besteht fast ganz aus Muskowitschüppchen von der Dicke 0,0015 mm bis 0,0005 mm, also im allgemeinen kleiner als 0,001 mm; die Länge der Schüppchen ist allgemein größer als 0,001 mm, 0,006–0,03 mm und mehr. Sehr spärlich Quarz(?) -körnchen, oblong in s , nämlich 0,003–0,006 mm breit und 0,012–0,021 mm lang. Diese Körner sind zu groß und vermutlich auch zu spärlich, um an den stetigen Debye-Scherrer-Kreisen beteiligt zu sein. Die Röntgenbilder (stetige monosymmetrische Streifenbilder) sind also von feinstem Muskowitfilz geliefert.

2. Ein Tonschiefertektonit mit B -Achse als Schnittgerade zweier ungleicher Scherflächenscharen (ungleichschariger B -Tektonit). Die eine Schar s_2 ist viel dichter (vollkommen stetig), als die andere s_1 (Abstände 0,05–0,1 mm). Beide (h0l)-Flächen bilden miteinander und mit dem ausgezeichnet sichtbaren ss der Sedimentation etwa 60°. Das Gestein ist in mm-Bereichen nichtaffin, zugleich in dm-Bereichen affin deformiert: das sedimentäre ss ist für dm-Bereiche eine Ebene geblieben, zeigt aber Schlängelungen von mm-Ausmaß, kleine Flexuren zwischen Scherflächen s_1 , vielleicht (Regelung der Glimmerschüppchen in einer glimmerärmeren ss -Lage) Scherfältchen.

Die Relativbewegung in s_1 ist direkt ablesbar. s_1 ist jünger, als s_2 , da letzteres meist zwischen zwei s_1 -Flächen in Flexuren gebogen ist. Auch s_2 ist schon eine schiefe Überprägung (mit 60°) über ss . s_1 und s_2 sind nicht als ungleiche Scharen demselben Deformationsakt zuordenbar. Sondern, gleichviel wie man s_2 auffaßt (als Scherfläche oder als Formungsellipsoidhauptschnitt), jedenfalls ist zuerst die Anlage von s_2 unter 60° zu ss und mit vollständiger Einregelung des Glimmers erfolgt. s_1 ist durch Haarfugen ohne Inhalt und durch Flexurenzeilen sichtbar. In allen sonstigen Zügen gleicht dieses Gestein dem vorigen. Auch im Röntgenbild, welches ganz wie in Nr. 1 zu dem in s_2 geregeltem Glimmerfilz eingestellt ist, ohne jede Abbildung von s_1 ; worin die Überlegenheit der optischen in einer größeren Ebene erfolgenden Untersuchung zum Ausdruck kommt.

Besonders ist also bisher zu beachten, daß s_1 und s_2 die beiden ungleichen Scharen sowohl (wahrscheinlich) gleichzeitig, bzw. wenigstens derselben Deformation zuordenbar, als ungleichzeitig (s_2 älter als s_1) betätigt auftreten können.

3. Sehr ähnlich 2. s_1 bildet mit s_2 85° — 90° , mit s_3 60° , ebenso mit ss (s. Fig. 3). s_1 ist von stark entregelmäßigem Glimmerfilz besetzt, welcher Streifen bildet in deren Mitte Haarrisse verlaufen. Bisweilen liegen diese Risse einander sehr nahe und es strecken sich die zwischen je zwei s_1 -Rissen liegenden Flexuren entlang s_1 bis s_1 von umgeregeltem Glimmer erfüllt ist. Die in s_2 geregelten Glimmer werden also auch hier von s_1 vorgefunden und in Flexuren mit ablesbarer Relativbewegung gelegt und bei weiterer Steigerung dieses Vorganges in s_1 parallel eingeregelt. Aber nicht nur verwirft s_1 das s_2 , sondern wird selbst von s_3 , der Schar mit den gut eingeregelt

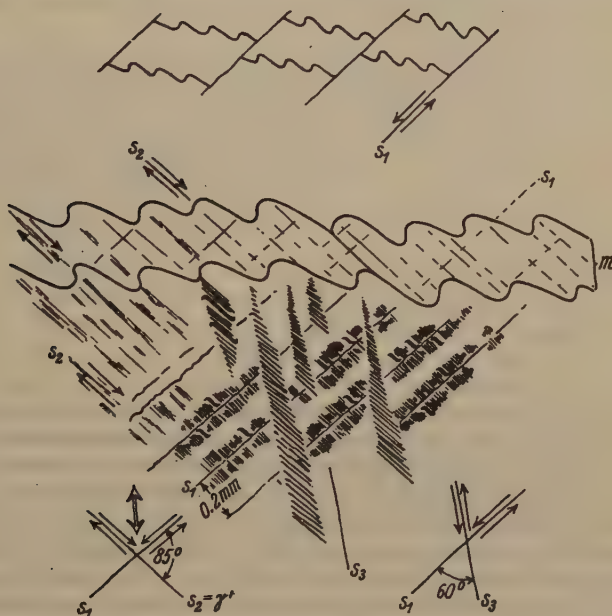


Fig. 3.

Glimmern, an neubetätigten Scherungen in s_2 verworfen. Die Relativbewegung auch in dieser Scherung ist ablesbar und ergänzt sich mit der Relativbewegung in s_1 zu einem Bewegungsbild, dessen zugehörige Druckrichtung in Fig. 3 eingezeichnet ist. Da überdies die s_1 und s_2 sich gegenseitig verwerfen, ist in diesem Falle die Betätigung beider Scherflächenscharen im selben Bewegungsbilde und Deformationsakt, also in diesem Sinne »gleichzeitig«, aber als oszillierende »wechselweise« Scherung in s_1 und s_2 erwiesen, was bisher für andere zweischarig zerschnittene Gefüge angenommen wurde, aber erst an diesem Material aufzuzeigen war. Dagegen sind s_1 und s_3 nach den direkt ablesbaren Relativbewegungen nicht auf einen derartigen Akt beziehbar (s. Fig. 3), sondern auf Anlage beider (s_1 und s_3) nacheinander und mit Rotation des Bereiches gegen die Außenkraft.

In einer in der Feinschichtung liegenden glimmerärmeren Lage (s. Fig. 3m) bildet der Muskowit ein »Muskowit in Quarz(?)«-Gefüge aus einander nicht berührenden

Muskowitschüppchen. Auch dieses Gefüge zeigt s_2 und s_1 , jedes durch eingeregelter Glimmer. Die meisten Glimmer liegen in s_2 , ganz wie im reinen Muskowitfilz; aber auch s_1 ist deutlich. Die Lage m erfährt deutlich Scherfältelung durch das wieder belebte, auch s_1 verwerfende s_2 . Die Fältchen von m sind Flexuren, erzeugt durch das wiederbelebte s_2 . Der Charakter dieser Flexuren als Scherfalten in dem durch s_2 nichtaffin zerscherten Millimeterbereich ist durch die durchgreifende Umregelung der Muskowitschüppchen sichergestellt. Ich erachte damit für erwiesen, daß auch die typischen größeren derartig gefalteten Einlagen mit Transversalschieferung, in Tonschiefern mit Transversalschieferung, Scherfalten sind. An zeitlichen Beziehungen steht (s. Fig. 3) folgendes Wechselspiel des stetigen s_2 und des viel unstetigeren s_1 im selben Deformationsakte fest:

1. Bildung von s_2 schief zur Feinschichtung. Glimmereinregelung in s_2 .
2. Scherung (Flexurenzeilen) von s_2 durch s_1 mit gelegentlicher Glimmereinregelung in s_1 .
3. Neue Betätigung von s_2 mit Scherfältelung von m ($= ss$) und Flexurenbildung aus s_1 .
4. Neuerliche Betätigung von s_1 mit Verwerfung des durch s_2 bereits scher-gefalteten m ($= ss$).

Es läßt sich also hier mit voller Sicherheit ein Deformationsakt gliedern, in welchem s_2 und s_1 wechselweise im Sinne eines Bewegungsbildes (ungleichzweischarige Scherung mit Scherfaltenbildung aus ss) betätigt werden, wobei örtlich bald s_2 , bald s_1 mehr hervortritt. Die B -Achse (Schnittgerade zwischen s_1 und s_2) liegt in ss und es ergeben sich triklone Züge, entsprechend einseitigem Ausweichen längs B nur aus dem Röntgenbild. Wechselweise, ungleichscharige Scherung, Bildung von Flexurenzeilen in Glimmerfilz, Umregelung der Glimmer in die Scherflächen und Scherfaltenbildung aus ss sind die für derartige Tonschiefer-Tektonite typischen Züge. Das Röntgenbild ist ein Streifendiagramm mit der gewöhnlichen Einstellung gegenüber s_2 (mit den eingeregelten Muskowiten), welches allein zu Worte kam, obgleich s_1 und s_2 dem Areal nach sehr viele vom geregelten Glimmerfilz um B rotieren, was in geringerer Schärfe der Streifen (bes. Mittelstreifen) seinen Ausdruck hat. Außerdem kommt durch ungleiches Oben und Unten (Monosymmetrie des Röntgenbildes) zum Ausdruck, daß gekreuztes Gefüge mit triklinen Zügen besteht, was der optischen Beobachtung entgeht.

4. Beispiel eines triklinen Tektonits $B\ 84^\circ\ B'$ (s. Fig. 4). s_1 und s_2 , ebenso wie bisher unterschieden und beide schief zu ss , sind deutlich wechselweise in einem Bewegungsbild betätigt: $s_2-s_1-s_2$. Dabei macht s_1 aus s_2 Flexuren; s_2 schneidet s_1 in Scherflächen. s_1 und s_2 sind also (hOl) Scherflächen zu B . s_2 ist eine ($h'Ol'$) Scherfläche zu B' und zugleich (OkI)-Fläche zu B . Wahrscheinlich, doch nicht nachweislich ist s_2 auch mit s_3 mitbetätigt. Eben in dieser leichten Betätigung von s_2 , oder allgemeiner gesagt, in der Mitverwendung einer im B -System bereits betätigten Scherfläche liegt der Grund für die Häufigkeit und Typik des Falles, daß das Ausweichen in Richtung B in B -Tektoniten mit Anlage von (OkI)-Flächen im B -System erfolgt. Im Falle einseitiger Anlage solcher (OkI)-Flächen entsteht der triklone $B \perp B'$ Tektonit, wie im vorliegenden Fall. In den Mineralkomponenten, weicht dieser Tonschiefer von den vorhergehenden durch viel reichlicheren Gehalt an meist linsenförmigen Quarz- und Plagioklaskörnchen ab, 0,01–0,04 mm quer s_2 , 0,04 bis 0,08 mm längs s_2 . Ferner kommen einzelne ebenso große Muskowite vor. Ferner

in Linsen die aus solchen Gesteinen bekannten Nester nicht in s liegender neugewachsener Glimmer. In den Schliffen $\perp s_2$ zeigt sich weniger scharfe Regel der Muskowite in s_2 , als in früheren Fällen.

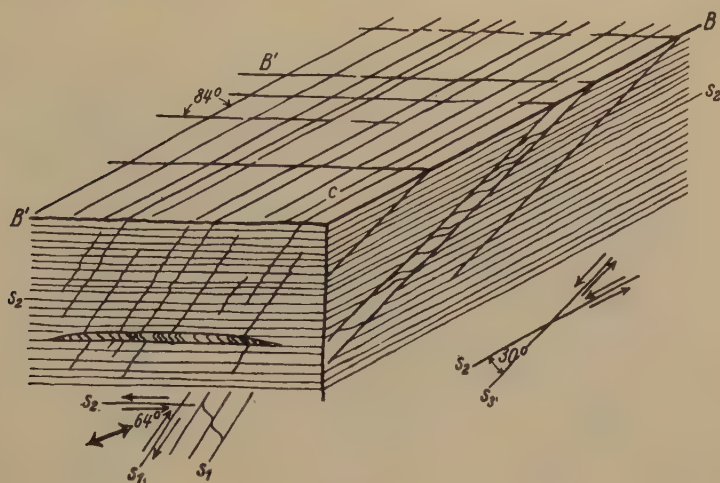


Fig. 4.

5. Beispiel eines triklinen Tektonits (reinsten Muskowitfilz) $B \perp B'$. Beide B treten auf s_2 (beste Klüftbarkeit und Einregelungsebene der Muskowite) als gewellte Linearzeichnung hervor. B ist Schnittgerade von s_2 und s_1 , B' von s_2 , s_3 , s_4 . Die Wellung von B ist durch die Beanspruchung B' , die Wellung von B' durch die Beanspruchung B als Biege- und Scherfaltung erzeugt. B und B' sind also mit zeitlicher Überlagerung mithin im selben Deformationsakt betätigt. Eine mögliche Annahme ist, daß das Gestein sowohl mit B als mit B' ungleichscharig (s_1 und s_2 mit B ; s_3 und s_2 mit B') monoklin deformiert ist und beide Deformationen im selben Großakt, sich zeitlich überlagernd, den triklinen $B \perp B'$ Tektonit bilden; ein Fall von großem grundsätzlichem Interesse. Die Schnittgeraden der verschiedenen s lassen sich leicht auf dem Netz konstruieren. An dunklerer Färbung ist auch ss erkennbar, welches mit s_2 etwa 10° bildet.

In Schliff $\perp B$ ergibt sich (s. Fig. 5) sowohl in s_1 als in s_2 sehr deutliche Scherung mit ablesbarer Relativbewegung und Pressung ohne Externrotation. s_1 und s_2 verwerfen einander, sind also im selben Akt betätigt. Also ist die obige Annahme monokliner ungleichschariger Zerschierung zu B erwiesen. s_1 hat Abstände von 0,15–0,3 mm und bildet wie sonst Flexuren aus s_2 . Überhaupt ist s_1 und s_2 vollkommen typisch ausgebildet und hiermit die hier angenommene Funktion von s_1 und s_2 wahrscheinlich ebenfalls für beide typisch, wenn auch nicht in jedem Schliffe nachweisbar.

Auch im Schliffe $\perp B'$ ist Gleitung in s_2 deutlich von größerem Betrage als in s_3 und s_4 . s_2 zerschert s_3 und s_4 , s_4 zerschert s_3 . Gegenüber B hat B' externrotationelles Gepräge: s_3 und s_4 , welche 58° bilden, verhalten sich zueinander externrotationell, s_3s_4 und s_2s_3 , jedes Paar für sich betrachtet nicht, aber sie sind, beide

zugleich betrachtet, nicht auf dieselbe Deformation beziehbar (s. Fig. 5). Es ergibt sich, daß durch zahlreichere tautozonale Scherflächen und rotationellen Charakter B' die betontere B -Achse ist, wie dies auch am Handstück durch Faltenachsen in B' hervortritt.

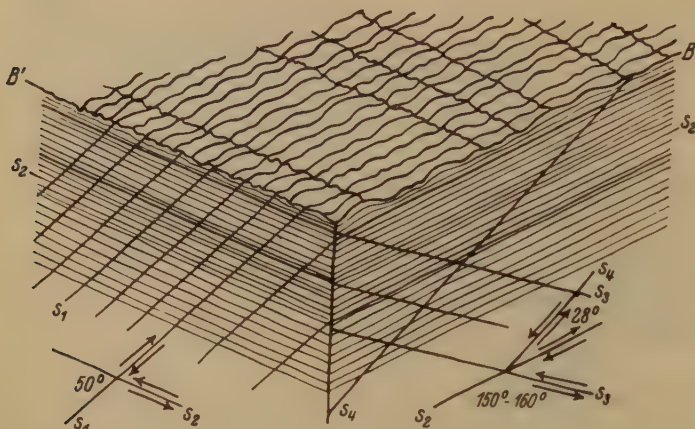


Fig. 5.

6. In einem Falle (s. Fig. 6) erzeugt wieder s_1 als Scherfläche Muskowitilz-flexuren aus s_2 durch Biegefaltung; Abstände der s_1 -Flächen 0,06—0,3 mm s_2 ist im reinen Muskowitilz wie sonst mit strenger Glimmerregel ausgebildet und im

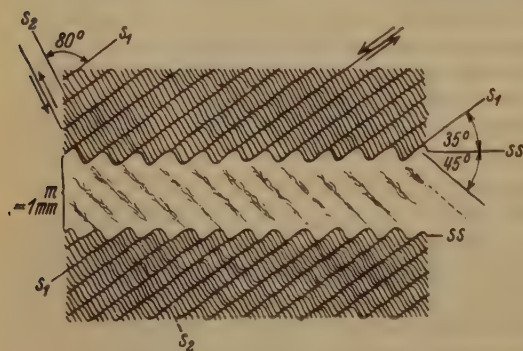


Fig. 6.

Röntgenbild abgebildet, wobei auch die hier besonders starke Asymmetrie durch die Flexuren durch die Verbreiterung des Mittelstreifens sichtbar wird und die auf Bewegung längs B deutende Monosymmetrie des Röntgenbildes.

In der glimmerärmeren Feinschichte m (s. Fig. 6) fehlt s_1 , während s_2 durch eingeregelter Glimmer in Zeilen mit Abstand etwa 0,08 mm gut sichtbar ist. Scherung in s_2 ist verbunden

mit Kräuselung von s_1 und mit der in der Fig. 6 wiedergegebenen Relativbewegung nachweisbar und wird als Betätigung von s_2 (unsicherer erster Genesis) nach Rotation gegenüber der Außenkraft gedeutet.

7. Ähnlich dem vorangehenden mit deutlicher Wellung (Achse = b , B) sedimentärer Feinschichten durch die Transversalschieferung (Scherfalten). Röntgen-

optisch ergibt das Präparat // (ab) keinerlei Abbildung des im Handstück und Schliff gut sichtbaren B . Dagegen ist mit Strahl // B die s_2 -Schieferung schief zu ss und damit die B -Achse abgebildet.

8. Deutliche Feinschichtung ss und Transversalschieferung. Die Scherflächen der Transversalschieferung s_2 erzeugen aus ss flache Scherfältchen, welche in ss als feine Wülste verlaufen und als Koordinate b brauchbar sind. ss ist zugleich gute Klüftbarkeit. Eine Schar von ($hk0$)-Klüften verläuft unter 37° zu b .

Der Muskowitfilz zeigt in Schliff $\perp b$ fast keine Regelung, nur eine optisch gerade noch wahrnehmbare Einstellung von Glimmer-(001) in s_2 .

In dem fast unregelmäßigen Muskowitfilz sind ziemlich reichlich Körnchen (meist 0,01 mm) mit hoher Licht- und Doppelbrechung eingelagert, wahrscheinlich Zirkon. Die genaue Beachtung des Handstückgefüges und die Beobachtung mit starker Vergrößerung erweist sich hier der röntgenoptischen Beobachtung überlegen: Das Röntgenbild gibt unregelmäßigen Muskowitfilz wieder. U. d. M. läßt sich eine Spur von Regelung noch sicher nachweisen.

9. B 60° B' -Tektonit als Beispiel für die Aufstellung von Koordinaten bei schiefer Überprägung. s_2 mit eingeregelter Glimmer ergibt die beste Spaltbarkeit. Auf s_2 verlaufen zwei feine Strichsysteme, die unter 60° gekreuzten Spuren von s_1 und s_3 auf s_2 . Wir bezeichnen vorläufig die Schnittgerade von s_2 mit s_1 mit B , die von s_2 mit s_3 mit B' und schleifen parallel und normal zu B , in beiden Fällen normal s_2 , Flächen an (s. Fig. 7). Auf diesen Flächen verlaufen direkt einmeßbare

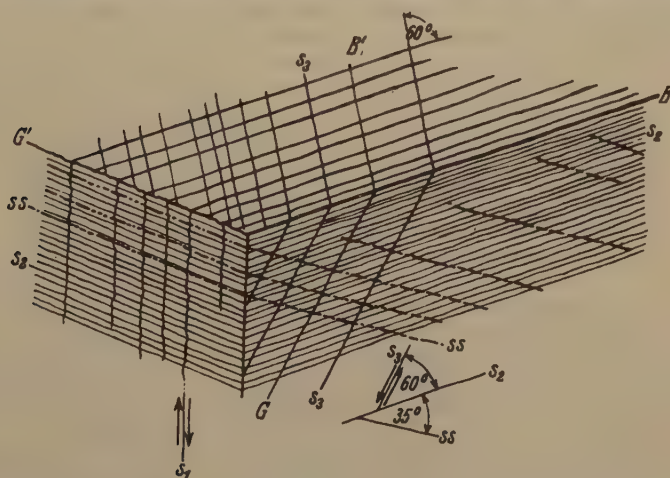


Fig. 7.

Spuren von s_1 und s_3 und ss (Erz). Aus diesen Daten läßt sich im stereographischen Netz die Lage aller Ebenen und Schnittgeraden rechnen und konstruieren und mit den aus den Schliffbildern ablesbaren Relativbewegungen in den Scherflächen kennzeichnen. Aus Richtung und Sinn dieser Relativbewegungen ergibt sich eine wichtige Unterscheidung der Schnittgeraden g , je nachdem die Richtungen der Relativbewegung senkrecht oder schief zu g liegen. Ferner ergibt sich die Unterscheidung der in Fig. 1 dargestellten beiden Fälle (ohne und mit Externrotation). Stellt man nun

das Korngefüge richtig orientiert dazu, so hat man das betreffende Gesamtgefüge und damit das Beispiel für eine neuere Betrachtung solcher Flächengefüge überhaupt beschrieben.

Im vorliegenden Falle ist in s_2 keine Relativbewegung ablesbar; mithin ist die Zusammenstellung der Relativbewegungen in den Flächenpaaren s_2/s_1 , und s_3/s_1 nicht möglich. s_2 bildet mit ss 35° und Schnittgerade G' . s_1 bildet sowohl mit ss , als mit s_2 90° , mit s_3 einen errechenbaren schiefen Winkel und Schnittgerade G . s_3 bildet mit ss und mit s_2 rechenbare Winkel, ersterer um 90° , letzterer um 60° .

Es gibt nun folgende Schnittgerade:

B ; $s_1:s_2 = 90^\circ$; Relativbewegung in $s_1 \perp B$, in s_2 nicht lesbar; also kann B eine B -Achse im Sinne der Gefügekunde (d. h. Lot auf Symmetrieebene) sein.

B' ; $s_3:s_2$ um 60° ; Relativbewegung in s_3 ungefähr $\perp B'$, in s_2 nicht lesbar; also kann auch B' eine B -Achse im obigen Sinne sein.

G' ; $ss:s_2 = 35^\circ$; keine Relativbewegungen ablesbar; B -Achsencharakter vollkommen unsicher.

G ; $s_1:s_3$ um 60° ; Relativbewegung in s_1 und s_3 schief zu G ; G ist also keine B -Achse im obigen Sinne.

Es liegt ein Tektonit mit genetisch unbestimmter Transversalschieferung s_2 und Glimmerregelung schief zur Feinschichtung vor, mit zwei Scherflächenscharen (s_1, s_3) schief zueinander, nicht auf einen Deformationsakt beziehbar, überprägt, derart daß die möglichen B -Achsen B und B' miteinander auf s_2 60° bilden.

Die Wahl der Koordinaten s_2, B (mit den Schlifflinien $\perp s_2$ und \perp und $\parallel B$ und gleichen Röntgenpräparaten) hat sich für einfache Beschreibung und für die Deutung bewährt: B und B' als wahrscheinliche B -Achsen zweier voneinander unabhängiger ($B:B' = 60^\circ$) Überprägungen, welche s_2 gemeinsam haben. Zur besseren Kontrolle der Relativbewegungen in s_1 und s_3 wird nun noch senkrecht auf deren Schnittgerade G und \perp und \parallel zu B' präpariert. s_1 und s_3 haben etwa 0,5 mm Scherflächenabstand und keine Einregelung, aber ablesbare Relativbewegung.

Röntgenoptisch tritt wie immer der in s eingeregelter Muskowitilz klar hervor. Im Präparat $\perp B$ eine deutliche etwas gedrehte Monosymmetrie als Einfluß von s_3 .

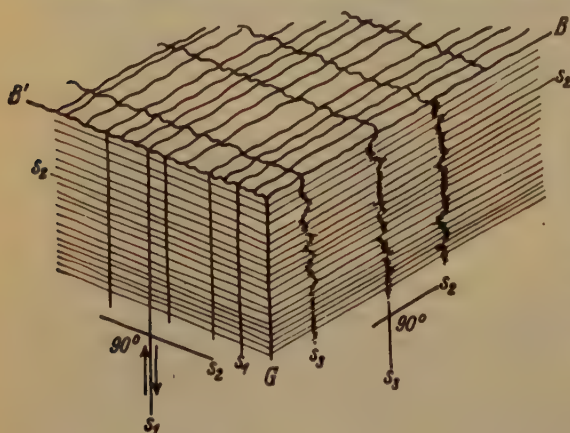


Fig. 8.

Letzterer Einfluß ist lehrreicherweise durch den kleinen Bereich der Bestrahlung nur zufällig erfaßt und fehlt im Präparat $\parallel B'$.

40. Reichlich linsenförmige Quarze im Muskowitilz. Beispiel eines besonders hochsymmetrischen $B \perp B'$ Tektonites. Auch hier kreuzen sich zwei gewellte B -Achsen unter 90° auf einem wie gewöhnlich gekennzeichneten s_2 (s. Fig. 8). s_1 schert s_2 ;

s_2 schert s_3 in Scherfältchen ohne ablesbare Relativbewegung. Hohe Grobsymmetrie kommt dadurch zustande, daß die Schnittgerade G von s_1 und s_2 senkrecht auf s_3 steht. Bei Beachtung des feinen Gefüges ist aber auch dieses Stück monoklin nach B' (in welchem sich außer s_2 und s_3 noch andere Scherflächen schneiden) mit triklinen Zügen (siehe Relativbewegung in s_1). G ist keine B -Achse, da weder in s_1 noch in s_3 entsprechende Gleitungen erfolgen, wie in der Aufsicht auf s_2 kontrollierbar ist. Schliff $\perp B$ zeigt keine Relativbewegung in s_2 . Die Hauptdeformation erfolgte als Gleitung $\perp B'$ in s_3 mit Scherfaltenbildung, mit B' als B -Achse und Anzeichen von Rotation um diese. Als Sonderfall tritt s_1 als (01'0)-Ebene statt einer anderen (0k'l')-Fläche hinzu.

II. Mesozoische (Lias-)Dachschiefer von Mariatal bei Preßburg (Tschechoslowakei).

1. Nach einem stetig (1:1,1) gelangten auf ss liegenden Ammoniten wurden die Koordinaten b = Längung des Ammoniten, $a \perp b$, beide in ss , und $c \perp ss$ gewählt. Aus 20 Messungen in Schliff $\perp a$ und Schliff $\perp b$ ergab sich für kleine Kalzitlinsen im Korngefüge fast dasselbe Verhältnis der Durchmesser ($b/a = 1,22$) wie beim Ammoniten ($b/a = 1,24$), also bis ins Korngefüge homogene Deformation. Ferner ergab sich viel besser sichtbare Einregelung der Glimmerschüppchen // ss für Schliff $\perp a$ als für Schliff $\perp b$. Mithin ist b gut gewählt und deutlich als B gekennzeichnet. Außerdem aber ist einseitige Bewegung in Richtung B bezeugt durch vereinzelte (0kl)-Scherflächen mit 24–36° Neigung zu ss (sichtbar in Schliff $\perp a$) und mit ablesbarer Relativbewegung (Scherfältchen; Fallrichtung größerer Chlorite). Nachkristalline Bewegung im Korngefüge ist an den Chloriten (0,02:0,06 mm) ablesbar. Nach Entkalkung ergab Röntgenstrahl // b die Einregelung der Glimmer in ss mit 18° Streuung aus dieser Lage und nicht sicherer Monosymmetrie des Röntgenbildes, welche als Ergebnis der oben erwähnten Bewegung längs b auftritt, wenn das Glimmergefüge korrelat zu Gefügefläche (0kl) geregelt wird. Das Gestein hat Kalzit, Muskowit, Chlorit, Tonminerale (Röntgen!), etwas Quarz. Die Kalzitkristalle erfüllen 25% des Gefüges als in den Muskowitfilz eingelagerte Linsen ($\perp s$ 0,017 bis 0,085 mm; // s 0,034–0,17 mm); die Körner inner- und außerhalb der Linsen messen 0,003–0,045 mm. Die Muskowitschüppchen sind 0,0003 mm bis (sehr selten) 0,006 mm dick und 0,006 mm bis (sehr selten) 0,06 mm lang. Also feinsten Muskowitfilz; sehr selten Muskowite von der Größe der Kalzitkristalle. Optisch und röntgenoptisch erhält man klare Bilder des Glimmers erst nachdem der überlagernde Kalzit mit Salzsäure entfernt ist, was im Plättchenpräparat und im Dünnschliff ohne Desorientierung des Glimmergefüges leicht gelingt.

Quarz, nach Entkalkung im Röntgenbild vertreten ohne Regelung, linsenförmig in ss , mißt // s 0,006–0,06 mm, $\perp s$ 0,003–0,015 mm.

Schwefeleisen als Pyritwürfelchen 0,006 mm Kantenlänge und Markasitkugeln von 0,006 mm zu Kugeln von 0,012 mm geballt.

Die Deformation dieser Gesteine ist deutlich nachkristallin in bezug auf die erwähnten größeren Chlorite. Dagegen hat lebhaftere Kristallisation von Kalzit, Quarz (und Fluorit) während der Deformation und diese überdauernd stattgefunden, die Deformation ist also in bezug auf Kalzit und Quarz vorkristallin und die genannten Minerale haben von der Deformation geschaffene Räume kristallisierend gefüllt (mittelbare Teilbewegung), wie aus der Untersuchung Ladurners (Z. Kri-

stallogr. (B) 1933) sehr schön hervorgeht, dem ich die zerrissenen Belemniten eben dieser Gesteine zur Gefügeanalyse übergab. Diese Dachschiefer gleichen als teilweise nachkristalline Blastotektonite völlig kristallinen Schiefen, worüber man ihre sonstigen Merkmale nicht zu vergessen braucht.

2. Stetige Verzerrung (1:1,3) des auf *ss* liegenden Ammoniten, wie 3:2 statt 1:1 ergibt die Koordinaten wie im vorhergehenden in allen Beziehungen ähnlichen Fall. *B* ist im Muskowitgefüge optisch (mit Gips und genügend starken Vergrößerungen) wahrnehmbar und röntgenoptisch dadurch nachgewiesen, daß sich die Streuung der Glimmerlagen mit Strahl // *a* zu der mit Strahl // *b* verhält wie 3:4. Statt der (*Ok*l)-Scherflächen des vorigen Falles treten (*h*Ol)-Scherflächen auf unter 13°, 18°, 23° zu *ss*, so daß die *B*-Achse auch als Scherungsachse gekennzeichnet ist.

3. Auf *ss* liegen unter 90° gekreuzte Belemniten, aus deren ruptueller Längung in beiden Richtungen dieselbe Längung des Gesteins von 1:1,2 (als Minimalwert) ablesbar ist. Als Teilerin des Winkels von 80° ist der Verlauf einer *B*-Achse schwach angedeutet, aber wie die Ununterscheidbarkeit der Schiffe und Röntgenbilder von Präparaten mit Strahl // *ss* und $\perp B$ und // *B* ergibt, ohne Ausdruck im Gefüge.

Alle ruptuellen Längungen (an zerrissenen Belemniten dieser Gesteine gemessen) sind als untere Grenzen der Längung des Gesteins in der betreffenden Richtung zu betrachten, da Relativbewegung zwischen Gestein und Belemnit sehr oft in unmittelbarer Nähe des Belemniten durch Scherflächen *s* abgebildet ist, deren

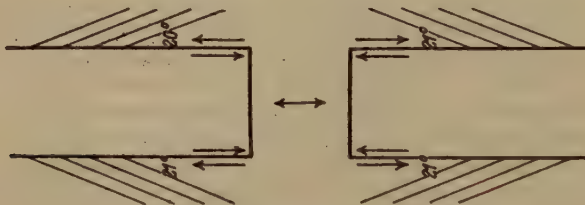


Fig. 9.

häufigstes Schema auf *ss* Fig. 9 wiedergibt. (Winkel zwischen Belemniten und linearer Spur von *s* auf *ss* 8°, 14°, 15°, 17°, 18°, 19°, 20°, 20°, 23°, 23°, 24°, 24°, 25°, 25°, 26°, 29°, 46°; also um 24° schwankend.) Die Belemniten erzeugen also als relativ starre Bereiche Höfe im Gefüge, auf welche besser in anderem Zusammenhange eingegangen wird.

4. Ein zerrissener Belemniten auf *ss* bezeugt eine Längung von 1:1,3 in Richtung der Belemnitenachse *b* und ohne seitliche Verschiebung der Fragmente quer zur Belemnitenachse. Diese Achse ist im Dünnschliff normal und parallel zum Belemniten als wirkliche *B*-Achse gut erkennbar an der weit schärferen Einregelung der Glimmer im Schliff $\perp a$ als im Schliff $\perp b$, ferner durch entsprechende Spindelform der Körner und Linsen wie in einem früheren Falle und sehr gut durch die Röntgenbilder mit Strahl // *b* und Strahl // *a*, deren Glimmerstreuung sich wie 2:1 verhält. Sehr reichlich Kalzitlinsengefüge.

5. Ein Harpozeras auf *ss* läßt eine stetige Verzerrung des Gesteins von etwa 1:1,3 ablesen. Die Bezeichnung der größten Längung als *B* erweist sich wieder als berechtigt durch die in *B* gelangten Korngestalten, den weitaus größeren Pendel-

winkel der Glimmer tautozonal zu B (also im Schliff $\perp B$) und das Verhältnis der Streuwinkel der Glimmer $\varphi_a : \varphi_b = 3 : 8$ bei Durchstrahlung $// a$ und $// b$.

6. Ein Belemnit auf ss ergibt als minimale Längung $1 : 1,3$ und Achse b . $b (B)$ gegenüber a im Korngefüge durch Korngestalt und Glimmerregelung in den Schliffen $\perp a$ und $\perp b$ deutlich, $\varphi_a = 14^\circ$.

In einem sonst ganz gleichen Fall bezeugt auch die Monosymmetrie des Röntgenbildes mit Strahl $// a$ einsinniges Einfallen der Glimmer in ss und damit die Achse $b (B)$. $\varphi_a = 14^\circ$.

Auch in weiteren Fällen ist $b (B)$ wie bisher an Glimmerregelung und Korngestalt in den Schliffen $\perp s$ unterscheidbar. $\varphi_a = 18^\circ$.

III. Allgemeines zu den Tonschiefern.

Man kann die Wildschönauer und die Mariataler Tonschiefer als zwei Typen von B -Tektoniten nebeneinander stellen.

Paläozoische Wildschönauer Schiefer.

Fast reines Glimmergefüge.

Nachkristalline Deformation.

B -Achse wesentlich Schnittgerade von Scherflächen und Faltungsachse von Biegegleitfältchen von Glimmer und (seltener) Scherfalten mit gebogener Glimmerhaut.

B = Gürtelachse für Glimmer.

Oft mehrere B -Achsen mit extern-rotationeller und mit nichtextern-rotationeller Beanspruchung; oft in einer der Symmetrie nach auf einen Akt beziehbaren Weise ($B \perp B'$), seltener nicht derart. Auch wohl schief übereinander und also nacheinander ins Gefüge geprägt.

Reichliche Überprägungen analysierbar.

Affine und nichtaffine Bereiche.

Dachschiefer d. Lias e von Mariatal.

Kalzit-Glimmergefüge.

Deformation nachkristallin betreffend Glimmer, vorkristallin betreffend Kalzit.

B -Achse wesentlich Längungsmaximum ($1 : 1,3$) für stetig oder raptuell verzerrte Fossile und für Korngestalten.

B = Gürtelachse für Glimmer.

Nur eine B -Achse.

Affine Bereiche vorwaltend.

Paläozoische Wildschönauer Schiefer.

Ausweichen in Richtung *B* hauptsächlich durch (*OkL*)-Scherflächen und unmittelbare Teilbewegungen.

Unstetige Deformation häufig, etwa bis zum Handstückbereich hinauf.

Die Glimmer liegen nicht in der Feinschichtung.

Dachschiefer d. Lias *s* von Mariatal.

Ausweichen in Richtung *B* mit Beteiligung parakristalliner (mittelbarer) Teilbewegung.

Unstetige Deformation verschwindend (Belemniten!). Stetige Deformation bezeichnend bis ins Korngefüge.

Die Glimmer liegen in der Feinschichtung.

Der feldgeologische Zusammenhang der Stücke besteht für einen Teil der Wildschönauer Schiefer (Lokalität Paß Turn) in einer gemeinsamen *B*-Achse. Für andere ist er nicht beobachtet: Lesestücke von Wildschönauerschiefer, Handstücke mit verzerrten Fossilien von Mariatal. Für letztere Stücke ist gemeinsame *B*-Achse in der Natur wahrscheinlich.

Keines der beiden Gesteine ist ein kristalliner Schiefer mit Mineralisation im üblichen Sinne; beide sind in ihrem Gefüge von diesen Gesteinen nicht trennbar. Gegenüber gleicher mechanischer Beanspruchung mit der Hauptsymmetrieebene normal zu einer Achse »*B*« haben sie sich bei vielen gleichen Zügen verschieden verhalten. Daran ist wahrscheinlich die »gezwungener« Deformation der Wildschönauer Schiefer mitbeteiligt (schiefe Überprägungen und Scherungen des stark anisotropen Materials unter kleinen Winkeln), sicher aber auch der Kalzit als gut translatierbare und leicht rekristallisierende Kornart, welche den parakristallinen und damit ebenfalls den stetigen Charakter der Deformation der Mariataler Schiefer begünstigte; alles Umstände, wie sie auch die Umformung und Gefügebildung kristalliner Schiefer beherrschen.

Zur Frage des ersten Parallelgefüges. Wenn es in den feinkörnigen Tonschiefern eine Regelung durch mechanische Anlagerung gibt, so betrifft sie die feinen Schüppchen (Tonminerale oder Tonminerale + Muskowit oder Muskowit), da die übrigen Kornarten auch noch später und selbst nach dem nachweislichen Auftreten von Gleitung in *s* ungeregelt sind, wie sich aus der Röntgenuntersuchung der hier behandelten Gesteine und anderer ergab. Die Frage nach der ersten Anlage der Schieferung in tonigen Gesteinen und ihren Abkömmlingen betrifft also die Regelung der Schüppchen.

Hierbei ist genetisch zu unterscheiden zwischen folgenden regelnden Vorgängen:

- a) mechanische Anlagerung mit Umkippen der Schüppchen.
- b) Kompaktion lockerer unregelter Schüppchengefüge.
- c) Scherung in der Feinschichtung ss ; auch in dem durch a) und b) entstandenen s .

Merkmale der Scherung bezeugen Neuanlage durch Scherung nur bei größerem Anfangswinkel mit ss . Da dieser aber im Verlauf der Scherung kleiner oder auch größer werden kann, letzterer z. B. bei Gleitung vom Rande gegen das innere Sedimentationsbecken eintritt, so läßt sich nicht deduktiv ausschließen, daß eine mit ss nicht parallele Kompaktionschieferung schon vor der Scherung vorlag. Es ist also nur im Falle von n -Scharen von s -Flächen mit Scherungsmerkmalen möglich, zwingend auf erstmalige Anlage durch Scherung für wenigstens $n-1$ derselben zu schließen, wie im Beispiele der Wildschönauer Schiefer, nicht aber im Falle c), also z. B. bei den Mariataler Schiefen. Immerhin aber liegt für jede Schieferung mit Gleitung in s und Winkel zu ss die Annahme ihrer Entstehung als Scherungsschieferung nach den Beobachtungen über Glimmereinregelung in zweifelloser neuangelegte Scherflächen am nächsten. Die Fälle a und b haben keine heute bekannten Merkmale gegeneinander.

Mithin sind $s_1 s_3$ der Wildschönauer Schiefer sicher, s_2 wahrscheinlich durch Scherung erstmalig angelegt; $s_2 = ss$ in den Mariataler Schiefen ist mechanisch ausgearbeitet (B -Achse) vielleicht auch erstmalig angelegt.

Gegenüber den erwähnten Schwierigkeiten, zu welchen noch kommt, daß man andererseits die erstmalige Anlage durch Scherung für keine als Scherfläche betätigte s -Fläche ausschließen kann, muß man versuchen, Beispiele für das Verhalten von Schüppchen bei mechanischer Anlagerung sicherzustellen. Daß größere Glimmerschüppchen durch a) geregelt werden, ist bekannt; häufiger als man ohne besondere Hilfsmittel sieht, ist hierbei auch noch ein Strömungsvektor ablesbar. Es gibt aber Fälle, welche die von anderer Seite (Terzaghi) gemachte Annahme, daß kleinste Körner sich nicht mehr kippend anlagern, durch direkte Beobachtung stützen. Als Beispiel diene ein Kalksapropelit (Rovereto—Albaredo, Italien), in welchem Schieferung durch Bitumengehalt lokalisiert ist benachbart gänzlich ungeschiefertem Sediment. In letzterem liegen Kalzitkörner in einem isometrischen wabigen Netzwerk aus optisch und röntgenoptisch unregelmäßigem Muskowit, wie er an anderen Stellen als angereicherter Detritus vorliegt. Die »Fadenstärke« dieses wabigen Netzwerkes ist 0,006 bis 0,01 mm. Seine »Fäden« sind zusammengesetzt aus Muskowitschüppchen von etwa 0,0003 mm Dicke und 0,003 mm Länge; vereinzelte

größere etwa 0,0015 zu 0,02 mm. Die Kalzitkörnchen innerhalb der Maschen messen 0,03 bis 0,06 mm. Derselbe hier in isotropen Waben und unregelmäßig angelagerte terrigene Detritus erscheint in den geschieferten Teilen des Gesteins in gelängten Waben und mit γ' in s geregelt. Dieselbe Form der terrigenen Komponente ließ sich in tonigen Kalken nach Salzsäurebehandlung mehrfach wiederfinden und bezeugt wenigstens für so kleine Schüppchen unregelmäßige mechanische Anlagerung. Dieselbe unregelmäßige mechanische Anlagerung ist wahrscheinlich für die Schüppchen der Mariataler Schiefer, welche durchschnittlich unter 0,001 mm (bis 0,0003) dick und 0,006 bis 0,06 mm lang sind, und für die ähnlich dimensionierten (0,0015 bis 0,0005 mm dick; 0,006 bis 0,06 mm lang) der Wildschönauer Schiefer. Die Schüppchenregelung und damit die »Schiefrigkeit« durch Glimmer (s_2) bei beiden Gesteinen ist hiernach besser als sekundäre zu betrachten (Scherung; Kompaktion?). Ebenso ist sekundär, was von flächigem und linearem Parallelgefüge (B -Achsen) durch die Korngestalt der anderen Kornarten (Quarz, Kalzit) ausgedrückt ist. Der Feinschichtung ist nur stoffliches Parallelgefüge zuordenbar.

Die heute zugänglichen Gefügemerkmale lassen erkennen, ob Deformationsgefüge vorliegt und Ausweichen stattfand. Am wertvollsten sind hierbei die heute durch mehrere neuere Hilfsmittel nachweislichen B -Achsen. Die Suche nach solchen Achsen, welche Deformationsgefüge mit summierbaren Teilbewegungen (Tektonitgefüge) meist sicherstellen, ist die eine Aufgabe der Tonschieferuntersuchung; die andere ist die röntgenoptische Gefügeanalyse feinstkörniger und früher Stadien (Tone, Schiefertone), welche den Grad der Schüppchenregelung in Vorstadien und damit die Entstehung der Schieferung in tonigen Gesteinen feststellen kann. Dagegen erhalten Begriffe, wie »Belastungsmetamorphose«, erst heuristischen Wert, wenn sie mit feststellbaren Merkmalen verknüpft werden (18).

Ein Deformationsgefüge mit B -Achse ist von anderen Tektoniten nicht abtrennbar und kann daher gewiß unter Belastung entstehen, ist aber völlig unbezeichnend für eine besondere »Belastungsmetamorphose«. Der Begriff »Druckschieferung« hat kein Merkmal als Deformationsgefüge der Körner und wird erst durch die Entscheidung, ob Scherung oder Plättung vorliegt, tektonisch brauchbar.

IV. Höher kristalline Typen.

1. Tonglimmerschiefer, Laponesalpe, Brennergebiet, Tirol.

Es wurde ein Fall gewählt, in welchem die Korngröße optische und röntgenoptische Gefügeanalyse zuließ und damit eine Bewertung der röntgenoptischen Kriterien.

Hierzu diente eine schwarze (opake Substanz unter 0,0003 mm und Pyrite von 0,05 mm), dem freien Auge dicht und hornfelsartig erscheinende Feinschichte, eingebettet in etwas helleres Gestein mit eben sichtbaren Biotitholoblasten. Beide Gesteine zeigen u. d. M. lebhaft Kristallisation mit Neubildung von Glimmern und keine Spur einer Durchbewegung, auch keine *B*-Achse. Das untersuchte Gestein ist ein undurchbewegter »Blastopelit« auf dem Wege vom Tonschiefer zum Zweiglimmerschiefer, in den feinstkörnigen dunklen Lagen röntgenoptischer Analyse noch zugänglich, in beiden Lagen der Messung mit dem *U*-Tisch schon zugänglich. In der feinen Lage schwanken die Glimmer um 0,005 mm Dicke zu 0,03 mm Länge, die Quarze mit deutlicher Längung in *ss* um 0,02 mm Dicke und 0,05 mm Länge. Im Röntgenbild erscheint das typische Faserdiagramm geregelter Glimmer (viel Muskowit, etwas Biotit) ohne die Kaolininge und mit $\varphi = 25^\circ$, überlagert von den



Fig. 10 (94 Quarze).

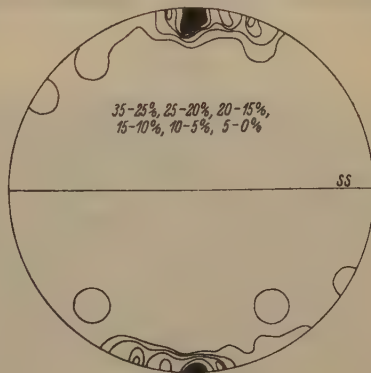


Fig. 11 (27 Muskowite).

Ringen unregelmäßigen Quarzes. Dieser Befund stimmt vollkommen mit den Gefügediagrammen, vgl. Fig. 10 u. 11, auch ein kleiner, genetisch undefinierter Winkel der Glimmermaxima mit *ss* kommt bei beiden Darstellungen zu Worte. Im Gefügediagramm zeigten sich folgende Werte für den halben Zentriwinkel der Besetzung über 40%: Muskowit 20° (1. Schliff), 48° (Schliff \perp dazu); Biotit 40° (1. Schliff), 35° (Schliff \perp dazu). Da die spärlichen Biotite im Röntgenbild wenig zu Worte kommen und kleinste Muskowite nicht einmeßbar waren, ergibt sich, daß im Röntgenbild eine Muskowitbesetzung von etwa gegen 40% zu Worte kam; mit einer Differenz zwischen 25° (Röntgen) und 20° (optisch). Es ist also, was den Arbeitsaufwand und die Genauigkeit anlangt, schon in den Fällen mit Glimmern an der Meßbarkeitsgrenze empfehlenswert, die Glimmerregel röntgenoptisch zu kennzeichnen, statt optisch. Der optischen Analyse (Ladurner) liegen je zwei Quarze, Muskowit und Biotitdiagramme aus dem feinstkörnigen röntgenisierten und ebenso viele Diagramme aus einem großkörnigeren Bereiche zugrunde (12 Diagramme).

2. Zweiglimmerschiefer, Suodenniemi

(Ansitz Wegelius westl. Tammerfors, SW-Finnland, Sammler Felkel).

Ein vollkristallines Mosaikgefüge aus Quarz, Biotit und Muskowit läßt in Handstück und Schliff die *B*-Achse und den Winkel von 40° zwischen der Fein-

schichtung *ss* (verschiedene Biotitgehalte) und der Einregelungsebene der Glimmer erkennen. Die zur *B*-Achse führende Deformation ist vollkommen vorkristallin in bezug auf alle Kornarten. Die Biotite und Muskowite — etwa 1 : 1; Biotite etwas größer — zeigen Korngrößen mit kleiner Schwankung um: Dicke 0,01—0,03 mm; Länge 0,05—0,1 mm. Die isometrischen Quarzkörner schwanken um 0,03 bis 0,1 mm Durchmesser. Bei dieser Korngröße ist das Röntgenbild mit Strahl // *B* eben noch lesbar und zeigt Glimmerregelung mit $\varphi = 23^\circ$ und gleichmäßige Quarzringe, woraus sich unregelmäßiger oder im Gürtel $\perp B$ liegender Quarz ergibt. Nur s_1 die Transversalschieferung, nicht aber *ss* hat einen Ausdruck in der Regelung und im Röntgenbild. Hier wie in anderen Fällen ist gegenüber der allgemeingehaltenen Behauptung, daß Quarz regelbarer bzw. empfindlicher sei als Glimmer, zu betonen, daß die Transversalschieferung nur vom Glimmer nicht vom (unregelmäßigen!) Quarz dargestellt wird (zwei Gefügediagramme Ladurner, Fig. 12 u. 13).

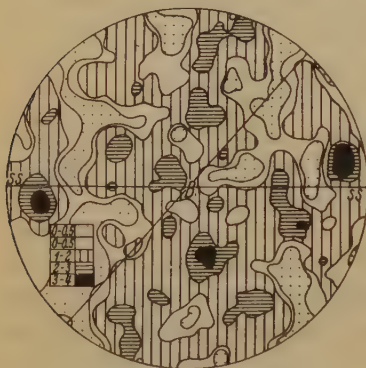


Fig. 12 (300 Quarze).

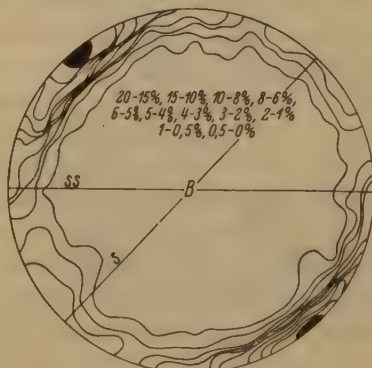


Fig. 13 (564 Glimmer).

Eine heute schon lückenlos belegte Reihe von Beispielen führt von der unstetigen Deformation mit Flächengefüge und dazu korrelater nachkristalliner mechanischer Kornregelung (Beispiel Wildschönauer Tonschiefer) über stetiger deformierte Gesteine mit parakristalliner Deformation (Beispiel Mariataler Dachschiefer), in welchen nur das Flächengefüge der letzten Akte noch sichtbar und nicht mehr als ausreichender unmittelbarer Regler des Korngefüges wahrnehmbar ist, bis zu Gesteinen (Beispiel Granulite), in welchen wir nur noch Spuren des Flächengefüges letzter Akte, aber immer noch in durchaus unzufälliger symmetriegemäßer Orientierung zum Korngefüge vorfinden. In allen Fällen parakristalliner Deformation tritt eine Grundfrage der Gefügekunde auf, nämlich ob die zum Scherflächengefüge symmetriegemäße Kornregel eine unmittelbare (z. B. mechanische Einregelung durch Korntranslation u. a. m.) oder eine mittelbare (Abbildungskristallisation, belteropore Gefüge) Folge der Flächenanlage ist; ferner auch, wie weit man von einer Anlage realer

Flächen als Regler des Korngefüges überhaupt noch sprechen kann. Durch die Auswahl geeigneter, zunächst monomikter deformierter Gefüge weiterer verschiedener Kristallarten können die bisher und auch hier vorgelegten Anfänge erst zu einer umfassenden Kenntnis aller deformierten Gesteine und zu einer Deformationslehre parakristallin deformierter Gefüge überhaupt ausgebaut werden.

V. Die Röntgenbilder.

Das Röntgenbild dieser mit (001) // s gut geregelten Gefüge kleinster glimmerartiger Schüppchen zeigt bei Durchstrahlung // s das sehr bezeichnende »Streifenbild«, bei Durchstrahlung $\perp s$ ein Bild mit wenigen gleichmäßig geschwärmten Kreisen. Die beste erste Übersicht des Gefüges gibt ein rotierender Repräsentationskristall, welcher mit Rotationsachse [001] einmal senkrecht, einmal parallel zum Primärstrahl steht. Außerdem hat der Repräsentationskristall die Freiheit, mit (001) allseitig oder einseitig stärker (um » b «) um kennzeichnende Winkelbeträge aus der Lage (001) // s herauszupendeln. Hiernach ist mit Strahl // s ein Faserdiagramm mit Faserachse = [001] des Glimmers = Lot auf s zu erwarten und ergibt sich auch in durchaus typischer Weise ganz wie für einen gezogenen und geregelten Draht. Mit Strahl // s treten die zwei Symmetrieebenen // s und $\perp s$, wie zu erwarten, stark hervor.

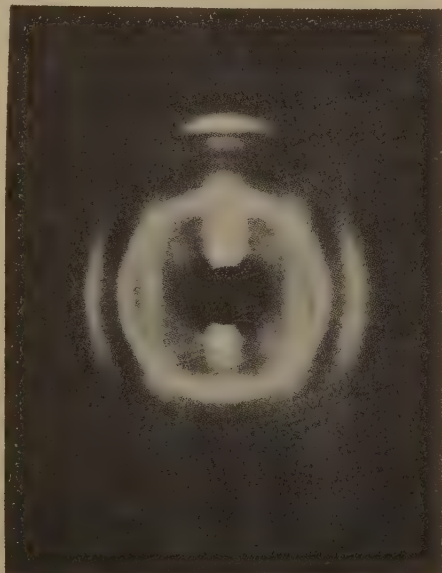


Fig. 14. Wildschönauer Schiefer; s_2 horizontal; monosymmetrisches »Streifenbild« des Faserdiagramms.

Das auffälligste Merkmal dieser Bilder bilden die 5 »Streifen« quer zu s , je zwei beiderseits des immer vorhandenen Mittelstreifens. Dieser Mittelstreifen enthält die zahlreichen bei ungefilterter Mo -Strahlung einander nahen, mit Zirkonfilter voneinander trennbaren Reflexe der in (001) der Glimmer liegenden reflektierenden Ebenen (vgl. 11). Die Indizierung dieser Kreise ist

für den vorliegenden Zweck nicht notwendig, da es aber kaum gelingen dürfte, künstlich Pulverpräparate von Glimmer mit scharfer, eindeutiger und übersichtlicher Abbildung gerade der reflektierenden Ebenen in (001) herzustellen, für die röntgenoptische Kennzeichnung der Glimmer vielleicht von Interesse. Auch hat sich die Anwesenheit von optisch nicht nachweisbaren Kaolinmineralen neben Muskowit durch die Identifizierung ergeben.

Zunächst ergab sich, daß für die sicher vorhandene gefilterte und mit Steinsalzreinpräparat nachgeprüfte Wellenlänge $\lambda = 0,708 \text{ \AA}$ (Mo ; $K\alpha_1$) kein zu $d_{001} = 9,98 \text{ \AA}$ (11) gehöriger Interferenzkreis im Röntgenbild mit Strahl $// s$ vorhanden war; während in einem künstlichen (ungeregelten) Reinpräparat aus Muskowit (mit Glas zusammen pulverisiert), welches zur Kontrolle unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurde, die zwei ersten Interferenzen zu $d_{001} = 9,98$ vertreten waren. Hierauf wurde aus dem innersten Kreise mit $r = 6,5 \text{ mm}$ und $\lambda = 0,708 \text{ \AA}$ ein $d_{001} = 9,82$ berechnet und es fanden sich (siehe Tabelle) mit Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung mehrere Ordnungen dieser Interferenz. Nach Ausscheidung dieser Kreise blieben zwei Kreise, aus deren kleinerem sich in erster Ordnung $d_{001} = 7,08$ ergab, in zweiter Ordnung dazu mit Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung der größere Kreis, ferner die $K\beta_1$ -Interferenz zum kleineren Kreise. Mit hin ist sowohl $d_{001} = 9,82$, ein in die an Glimmern (21) sehr bekannten Werte fallender Wert, als auch $d_{001} = 7,08$ sichergestellt, und zwar übereinstimmend im Wildschönauer Tonschiefer und im Mariataler Dachschiefer. $d_{001} = 7,08$ ist bezeichnend für Tonminerale (Kaolinminerale, Halloysit u. a. vgl. 15, S. 120) und wurde in einer Kontrollaufnahme unter gleichen Bedingungen an böhmischem Kaolin mit denselben Kreisen erhalten.

Im Röntgenbild mit Strahl $// s$ erscheinen vom Mittelstreifen links und rechts je zwei geschlossene seitliche Streifen quer zu s . Diese lassen sich im Mittelstück ohne weiteres als Teilstücke von Kreisen auffassen, erscheinen auch im homogenen Licht sehr deutlich als solche und müssen also der Regelung und ihrer Zweizahl halber von Ebenen aus der [001]-Zone des Glimmers geliefert sein. Dementsprechend finden wir sie als gleichmäßig geschwärzte intensivste Kreise im Röntgenbild mit Strahl $\perp s$.

Zu den Radien dieser Kreise ergibt sich:

$$r_m = 14,5 \text{ mm}; \vartheta = 4^\circ 35'; \sin \vartheta = 0,079; d_m = 4,43 \text{ \AA}.$$

$$r_n = 25,6 \text{ mm}; \vartheta = 7^\circ 56'; \sin \vartheta = 0,138; d_n = 2,56 \text{ \AA}.$$

Die erhaltenen Werte für $\sin \vartheta$ stehen zwei von Jackson und West (11, S. 222) für $Mo K\alpha$ an Muskowit erhaltenen Werten sehr nahe,

wenn man beachtet, daß die Flächen der Zone [001] angehören müssen, nämlich $\sin \vartheta = 0,077$ für (020) und $\sin \vartheta = 0,137$ für (220). Wenn wir demgemäß annehmen, daß er sich um Interferenzen zweiter Ordnung handelt, so haben wir obige Werte für d mit 2 zu multiplizieren, das ergibt $d_m = 8,86 \text{ \AA}$, $d_n = 5,12$. Das sind angenähert die Werte $a = 5,18$ und $b = 9,02$ aus der Muskowitzelle nach Jackson (11, S. 217).

Berechnung und Messung der Interferenzkreise zu $d_{001} = 9,82 \text{ \AA}$; $\lambda = 0,708 \text{ \AA}$ ($K\alpha_1 Mo$); d_{001} berechnet aus dem gemessenen Radius 6,5 mm.

$\sin \vartheta_n = \frac{n\lambda}{2d}$	ϑ_n	$r_n = 90 \text{ tg } 2 \vartheta_n$ berechnet in mm	r_n gemessen in mm
$\sin \vartheta_1 = 0,072$	$2^\circ 4'$	6,50	6,5 I. O.
$\sin \vartheta_2 = 0,072$	$4^\circ 8'$	13,08	13,3 II. O.
$\sin \vartheta_3 = 0,108$	$6^\circ 12'$	19,79	19,50 III. O.
$\sin \vartheta_4 = 0,144$	$8^\circ 18'$	26,83	26,50 IV. O.
$\sin \vartheta_5 = 0,180$	$10^\circ 24'$	34,19	33,50 V. O.

Berechnung und Messung der Interferenzkreise zu $d_{001} = 7,08 \text{ \AA}$ ($K\alpha_1 Mo$); d_{001} berechnet aus dem gemessenen Radius 9 mm.

$\sin \vartheta_n$	ϑ_n	r_n berechnet in mm	r_n gemessen in mm
$\sin \vartheta_1 = 0,05$	$2^\circ 52'$	9,03	9 I. O.
$\sin \vartheta_2 = 0,10$	$5^\circ 44'$	18,26	18 II. O.

Berechnung der Interferenzkreise zu $d_{001} = 7,08 \text{ \AA}$; $\lambda = 0,631 \text{ \AA}$ ($K\beta_1 Mo$); d_{001} berechnet aus dem gemessenen Radius 9 mm für $\lambda = 0,708 \text{ \AA}$.

$\sin \vartheta_n$	ϑ_n	r_n berechnet in mm	r_n gemessen in mm
$\sin \vartheta_1 = 0,044$	$2^\circ 34'$	8,08	8 mm

Alle übrigen Teile des Glimmeranteils am Röntgenbild mit Strahl // s — d. h. also, was von Glimmerreflexen nicht auf die bereits analysierte vertikale und horizontale Mittellinie des Bildes fällt — sind typisches Faserdiagramm. Das heißt, es liegen die geschwärzten Kreisstücke für Gitterebenen, von welchen gilt, daß sie weder (001), noch aus der Zone [001] sind, mit je vier identischen Schwärzungsstellen pro Kreis derart auf rasch einander folgenden Kreisen verteilt, daß sie sich zu den kontinuierlichen »Streifen« zusammensetzen.

Daß es sich dabei nicht um Punkte, sondern um Kreisbögen handelt, ist, wie übrigens auch schon das Auftreten des Mittelstreifens mit den (001) Reflexen, ein Ausdruck dafür, daß, wie eingangs bemerkt, die Glimmertäfelchen mit (001) nicht genau in s des Gesteins liegen. Und es wächst

die Winkelgröße dieser Kreisbögen mit dem Winkel, um welchen (001) aus s herausgependelt ist, also ein Maß, für den auch auf optischen Diagrammen ablesbaren Genauigkeitsgrad oder die Streuung der Regel »(001) // s «. Die relative Intensität der Kreisbögen, verglichen mit den anderen Stellen desselben Kreises, ist ein Maß für den statistischen Grad der Regelung, d. h. für den Prozentsatz von ihr erfaßter Körner. Daß es sich um kontinuierliche Streifen handelt, ist ein Ergebnis der Verwendung ungefilterten nichthomogenen Lichtes, welches gewisse Vorteile hat. Sowohl Mittelstreifen, als Seitenstreifen verbreitern sich zentrifugal, weil auf denselben vom Pendeln (001) aus s bedingten Bogenwinkel auf größeren Kreisen eben größere Peripheriestücke entfallen.

Das Auftreten der Streifen in allen // s durchstrahlten Präparaten und um Lot $\perp s$ gedrehten Lagen desselben Präparates beweist, daß die Glimmerschüppchen in s keine statistisch bevorzugte Drehlage um [001] haben, etwa wie deren Fehlen und Vorhandensein an einzelnen optisch analysierten Beispielen bekannt ist. Alle Streifen erweisen geregeltes Glimmergefüge (001) // s .

Von den zahlreichen an der Bildung der kontinuierlichen seitlichen Streifen beteiligten Gitterebenen, für welche verschiedene Ordnungen von ($0kl$), ($h0l$) und (hkl) in Frage kommen, ließ sich nur mit Unsicherheit ein errechneter $\sin \vartheta = 0,093$ auf (023) oder (114), ein $\sin \vartheta = 0,121$ auf (116) beziehen.

Der Genauigkeitsgrad der Regelung ist im vorliegenden Falle am besten am Mittelstreifen bestimmbar. (001) pendelt aus s um Winkel $\varphi =$ halber Bogenwinkel des Mittelstreifens. Die durch Winkel φ gemessene Streuung der in s eingeregelten Glimmer ist ein durch Aufnahme mit Strahl // s erhältliches Datum, welches dienen kann:

1. Zur Identifikation und zum Vergleich zweier Tonschiefer.
2. Zur Feststellung einer B -Achse in s : Bei Strahl // B größeres φ als bei Strahl $\perp B$.
3. Vielleicht auch zur technologischen Kennzeichnung von Tonschiefern.

Bezüglich des Winkels φ , um welchen die Glimmerschüppchen aus s (s_2 der Beschreibungen) herauspendeln, wurden die folgenden Beobachtungen gemacht an 18 Aufnahmen von 7 verschiedenen Wildschönauer Tonschiefern, an 16 Aufnahmen von 8 verschiedenen Mariataler Dachschiefen, an 1 Aufnahme Suodeniemi. Vorauszubemerkend ist, daß für die Messung der von (001) geschwärmten Kreisteilstücke ein Mittel aller dieser Teilstücke verwendet wurde und diese Winkelangabe wohl um etwa 1° — 2° willkürlich ist, da die Intensität der Reflexe seitlich allmählich ab-

klings, ganz wie die liefernden Lagen über einen gewissen Winkelbetrag hinaus eben allmählich seltener werden. Trotz der ziemlich reichlichen Aufnahmen kann das Folgende nur eine Grundlage für eine weitere, auf dieser Grundlage leicht durchführbare Beobachtungen und Klassifikationen von Tonschiefern werden.

Wildschönauer Tonschiefer.

a) Nr. 4; Strahl // s ergab // B , $\varphi = 12^\circ$; unter 20° mit B , $\varphi = 13^\circ$; // B' , $\varphi = 13^\circ 30'$. Von den beiden Achsen $B \perp B'$ hat also B' etwas größeres φ , ist also im Glimmergefüge die deutlichere B -Achse.

Der Strahl bildet mit B in der Ebene $\perp s$ Winkel von 10° und 20° , $\varphi = 12^\circ$; diese Neigung ändert also wie zu erwarten φ nicht.

b) Nr. 1; Strahl // s ; // a , $\varphi = 17^\circ$; // B , $\varphi = 13^\circ$.

Diese B -Achse zeigte kein Korrelat im Glimmergefüge.

c) Nr. 9; Strahl // s ; // B , $\varphi = 25^\circ$; // a , $\varphi = 16^\circ$; // B' , $\varphi = 19^\circ$.

Im System a , b (B), c ist also B mit 25° gegenüber a mit 16° gut im Glimmergefüge ausgesprochen.

B' , eine Richtung mit 60° zu B , liegt mit $\varphi = 19^\circ$ zwischen den φ -Werten für B und a . Da dies auch ohne B' für diese Strahlenrichtung zu erwarten wäre, so besagt es nichts für ein Korrelat zu B' im Glimmergefüge.

d) Nr. 5; Strahl // s ; // B , $\varphi = 15^\circ$; // B' , $\varphi = 14^\circ$; kein beachtlicher Unterschied zwischen B und B' ($\perp B$).

e) Eine Anzahl von Gesteinen Nr. 2, 3, 6; mit deutlichen B -Achsen durch Flexuren im Glimmergefüge ergab entsprechend große Werte für Strahl // s , // B , nämlich $\varphi = 22^\circ$, 23° , 39° , 44° .

Unter den Wildschönauer Tonschiefern hebt sich also besonders hervor ein Typus mit $\varphi =$ etwa 12° , ohne Ausdruck der durch zu undichte Scherflächen gegebenen B -Achsen im Millimeterbereich des Glimmergefüges; ferner ein Typus mit zunehmendem derartigem Ausdruck durch zunehmenden Winkel φ bis 44° und B -Achsen mit verschiedenem φ auch am selben Stück.

Mariataler Dachschiefer.

a) Nr. 2; Strahl // s ; // b , $\varphi = 16^\circ$; // a , $\varphi = 12^\circ$; eine auch optisch im Glimmergefüge wahrnehmbare B -Achse kommt zum Ausdruck.

b) Nr. 3; Strahl // s ; // b , $\varphi = 11^\circ$, 15° ; // a , $\varphi = 12^\circ$, 15° , also kein Unterschied zwischen a und b .

c) Nr. 5; Strahl // s ; // b , $\varphi = 40^\circ$; // a , $\varphi = 15^\circ$.

d) Nr. 4; Strahl // s ; // a , $\varphi = 14^\circ$; // b , $\varphi = 27^\circ$; also B -Achse im Glimmergefüge durch größeres φ deutlich.

e) Nr. 1; Strahl // s ; // B , $\varphi = 17-18^\circ$.

Nr. 6; Strahl // s ; // a , $\varphi = 14^\circ$.

Nr. 6; Strahl // s ; // a , $\varphi = 18^\circ$.

Die Mariataler Dachschiefer zeigen also zwischen a und b (= Längsachse gelängter Fossile) entweder keinen Unterschied oder das größere φ

bei Strahl $// b$. Für φ bei Strahl $// b$ finden sich die Werte 11° , 15° , 16° , 18° , 27° , 41° ; für φ bei Strahl $// a$ die Werte 12° , 12° , 14° , 14° , 15° , 15° ; so daß sich die Summe der φ_a zur Summe der φ_b etwa wie 5:8 verhält.

Es führt also sowohl die unstetige Zerscherung in den Wildschönauer Tonschiefern, als die stetige, Fossile und Kalzitkörner geometrisch ähnlich formende Umformung der Mariataler Dachschiefer zu Gürteln der Glimmerschüppchen, welche, bisweilen auch optisch wahrnehmbar, größeres φ bei Strahl \perp Gürtel ergeben und damit eine B -Achse kennzeichnen, welche die Längsachse gelängter Fossile ist.

Es gibt mehrere Röntgenkriterien für B -Achsen im Glimmergefüge, durch welche man B beim Versagen optischer Beobachtung noch bestimmen kann:

I. Strahl $// s$.

1. B ist jene Richtung, welcher bei Strahl $// B$ der größere Streuwinkel für die Glimmer (= Gürtelmaximum der Glimmer im optischen Diagramm) zukommt, als bei Strahl $\perp B$.
2. a ($\perp B$) oder a' in $B \perp B'$ Tektoniten ist jene Richtung, welche mit Strahl $// a$ monosymmetrisches Bild der Glimmer ergibt.

II. Strahl $\perp s$; unempfindlich, nicht anwendbar.

Das Streifendiagramm kann, abhängig von den Aufnahmebedingungen, verarmen bis auf den Mittelstreifen oder zum typischen, mehr punktuellen Faserdiagramm werden bei homogenerer Strahlung. Wie die Beachtung des Repräsentationskristalls erklärt und der Versuch ergab, ist das bei Strahl $// s$ am besten auftretende Streifendiagramm gegenüber Drehungen des Präparates um das Lot auf s nur bei ausgesprochenen B -Tektoniten empfindlich (Wachsen von Winkel φ am Mittelstreifen bis 90°); gegenüber Drehungen des Präparats um die Gerade $\parallel s$ und \perp Strahl blieben die Seitenstreifen unempfindlich bis zu 30° . Ist bei einem Gestein s nicht bekannt und wird ein Plättchen herausgeschnitten, so ist die Schnittgerade g des Plättchens mit s und damit ein wichtiges Datum zur Festlegung des unsichtbaren s auch den geographischen Koordinaten gegenüber durch die quer gegen g stehenden Streifen gegeben. Wie man dann weiter um g drehen muß, um s parallel zum Strahl zu stellen, ergibt sich aus der besonders durch den Mittelstreifen bedingten Monosymmetrie des Bildes: Denkt man sich s als Spiegel, so liegt dieser Spiegel so, daß er den Strahl in den intensiven Teil des Mittelstreifens wirft. Die Reflexe der Ebenen aus Zone [001] des Glimmers liegen also, gleichnisweise gesagt, wie eine ϵ' -Schwingung immer im »Hauptschnitt«, wenn man an Stelle des Lotes auf s die optische Achse eines Einachsigen

denkt. Dagegen sind die Reflexe von (001) nicht bei so variabler Strahlrichtung vorhanden, aber gerade deshalb zur weiteren röntgenoptischen Orientierung eines Präparates ohne sichtbare Koordinaten verwendbar.

Das Röntgenbild mit Strahl // s bietet in vielen Fällen ein sehr gutes Beispiel für die durch optische Gefügeanalysen an Gesteinen ja bekannte homogene Durchdringung eines unregelmäßigen und eines geregelten Teilgefüges. Dem etwas gröberkörnigen Quarz (Feldspat) Gefüge, dessen Regelungszustand optisch nicht meßbar ist, entsprechen ungebrochene Kreise mit etwas körniger Zeichnung; es ist also dieses Gefüge unregelmäßig für gleiche Bedingungen der Röntgenaufnahme, wie sie sonst Quarzgefüge ablesen und auswerten lassen (17 und viele neuere Beobachtungen). Diesen Kreisen des unregelmäßigen Teilgefüges sind die durch ihre nichtkörnige Zeichnung schon unterschiedenen, symmetriegemäß unterbrochenen Kreise der geregelten Schüppchen als ein sehr vollkommen und einfach geregeltes sphäroid-symmetrisches Gefüge ($D \propto \perp s$) — ein »Faser«gefüge der Metallographen mit Faserachse $\perp s$ — überlagert. Die Kreise dieses Gefüges lassen sich den Ebenen der Muskowitzelle und der Ebene (001) eines Kaolinminerals zuordnen und für verschiedene teils auch optisch kontrollierbare, teils optisch nicht erreichbare Feststellungen (B -Achsen, triklin Züge, Regelungsgrade) verwenden.

Allgemeine Ergebnisse.

1. An ohne Auslese gegriffenen Beispielen von Tonschiefern wird die weitgehende Analysierbarkeit und Deutbarkeit des Gefüges solcher Gesteine (wesentlich Muskowitzfilze) und die hierzu brauchbare Untersuchungsmethode aufgezeigt.

2. An kalkigen Dachschiefern mit durch verzerrte Fossilien kontrollierbaren Deformationsbeträgen wird das zugehörige, teils geregelte (Glimmer), teils unregelmäßige (Kalzit, Quarz) Korngefüge optisch und röntgenoptisch gekennzeichnet.

3. Mit 1 und 2 werden zwei Typen epimetamorpher B -Tektonite einander gegenübergestellt.

4. Das erste Parallelgefüge der Tonschiefer ist eine oft zur stofflichen Feinschichtung schiefe Glimmerregelung durch Deformation.

5. 1 und 2, sowie höher kristalline, sowohl mit U -Tisch, als mit Röntgenmethoden untersuchbare Sedimente ergeben Einblicke in die Verwendbarkeit röntgenoptischer Methoden.

6. Das Gemeinsame der Epitektonite mit geringer und mit stärkerer Kristallisation und der Tektonite angenommenenmaßen größerer Bildungstiefe tritt hervor.

7. Das für Tonschiefer charakteristische Streifendiagramm (Faserdiagramm des Glimmers mit nicht homogener Strahlung) wird gedeutet und seine Verwendbarkeit zur genaueren Kennzeichnung feinstschuppiger Glimmertektonite aufzeigt.

Literatur.

1. Behre, Ch. H., Jr., Slate in Pennsylvania. Pennsylvania Geol. Survey, Fourth Series, Bulletin M 16, 1933.
2. Berg, I., Die petrographische Untersuchung der Dachschiefer. Geologie und Bauwesen, Jahrg. 5, H. 3; J. Springer, Wien 1933.
3. Born, A., Die Anordnung der Schieferungsflächen in der Rheinischen Masse. »Senckenbergiana« Bd. 9, H. 5; Frankfurt a. M. 1927.
4. Born, A., Über Druckschieferung im varistischen Gebirgskörper. Fortschr. d. Geol. u. Pal., Bd. 7, H. 22; Borntraeger, Berlin 1929.
5. Born, A., Über zonare Gliederung im höheren Bereich der Regionalmetamorphose. Geol. Rundschau Bd. 21, H. 4, 1930, S. 1.
6. Brandenberger, E., Röntgenographische Untersuchungen im System $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—NH}_4\text{NO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Schweizerische Min. u. Petr. Mittlg. 18 (1933) 91.
7. Breddin, H., Die Milchquarzgänge des Rheinischen Schiefergebirges, eine Nebenerscheinung der Druckschieferung. Geol. Rundschau 21, H. 6 (1930) 367.
8. Breddin, H., Über das Wesen der Druckschieferung im Rheinischen Schiefergebirge. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1931, Abt. B, Nr. 5, S. 202.
9. Correns, C. W., Untersuchungen an Tonen. Abh. d. Naturf. Ges. Rostock, 3. Folge, Bd. 4, 1933.
10. Fischer, G., Zum Problem der Schieferung. Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1929, Abt. B, Nr. 40, S. 474.
11. Jackson, W. W. und West, J., The Crystal Structure of Muscovite. Z. Kristallogr. 76, 241 und 85, 460.
12. Kienow, S., Die innere Tektonik des Unterdevons zwischen Rhein, Mosel und Nahe. Jahrb. d. Preuß. Geol. Landesanst. 1933, Bd. 54; Berlin 1933.
13. Leonhardt, J., Über röntgenographische Struktur- und Gefügeuntersuchung und ihre Anwendung auf Kalisalzlager usw. Z. Kali, 24. Jahrg., 1930, H. 15—18.
14. Lotze, F., Über Beziehungen zwischen Faltung und Schieferung. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Fachgr. IV, Nr. 19, 1932.
15. Nagelschmidt, G., Röntgenographische Untersuchungen an Tonen. Z. Kristallogr. (A) 87, 420.
16. Sander, B., Gefügekunde der Gesteine. J. Springer, Berlin 1930.
17. Sander, B. und Sachs, G., Zur röntgenoptischen Gefügeanalyse von Gesteinen. Z. Kristallogr. 75, 550.
- 18a. Sander, B., Fortschritte der Gefügekunde der Gesteine. Anwendungen, Ergebnisse, Kritik. Fortschr. d. Mineral. 18 (im Druck).
18. Sander, B., Petrofabrics (Gefügekunde der Gesteine) and Orogenesis. Amer. J. Sci. 1934.
19. Schlünz, F. K., Mikroskopische und chemische Untersuchungen zweier Tone. Chemie d. Erde 8 (1933) 167.
20. Schmidt, W., Tektonik und Verformungslehre. Borntraeger, Berlin 1932.
21. Ewald, P. P. und Hermann, C., Strukturbericht. Z. Kristallogr. 1931, Ergbd.

Eingegangen den 30. April 1934.

Die Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht.

Von

M. Berek in Wetzlar.

(Mit 6 Textfiguren.)

Inhalt.

Es werden die Erscheinungen behandelt, welche Anschliffe anisotroper Medien im Auflicht zwischen gekreuzten Nicols darbieten, und zwar sowohl wenn der Polarisationszustand des einfallenden Lichts im ganzen Felde homogen und streng linear ist, als auch wenn er, wie zumeist der Fall, inhomogen ist und azimutale sowie elliptische Fehler besitzt. Die Kenntnis der einschlägigen Erscheinungen ist für die diagnostische Verwertung der Beobachtungen höchst wichtig. Es ergibt sich, daß der Polarisationszustand des einfallenden Lichts gewissen, und zwar sehr strengen Bedingungen genügen muß, damit die Anisotropieeffekte in einer zur Diagnostik ausreichenden Reinheit beobachtet werden können. Die technischen Hilfsmittel und Justierungsvorschriften zur Erzeugung eines solchen Polarisationsfeldes werden angegeben.

A. Einleitung	125
B. Ergebnisse	126
1. Die reinen Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols	126
a) im einfarbigen Licht	126
b) im weißen Licht	130
2. Die modifizierten Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols	131
a) Fälschungen der Auslöschungslagen	131
b) Ungleichwertige Aufhellungslagen	135
3. Erscheinungen, die bei kleinen Drehungen des Analysators beobachtet werden	135
4. Anforderungen an den Polarisationszustand des Feldes	137
5. Bedeutung der Prismenkonstruktion im Opakilluminator für die Qualität des Polarisationszustandes der einfallenden Welle und Leistung verschiedener Prismen	138
6. Richtlinien für die Einstellungen der Nicols	141
7. Generelle Übersicht der Erscheinungen im Auflicht in Abhängigkeit von der Höhe der Absorptionskoeffizienten	142

A. Einleitung.

Für diejenigen Erscheinungen, die man an Anschliffen anisotroper Medien im Auflicht mit nur einem Nicol beobachtet, habe ich in einer früheren Mitteilung¹⁾ Theorie und Methodik soweit entwickelt, daß

1) Berek, M., Z. Kristallogr. 76 (1931) 396; 77 (1934) 1.

die genaue quantitative Bestimmung der zugehörigen Parameter mit dem Mikroskop keine besonderen Schwierigkeiten bereitet und, wie inzwischen die Erfahrung gezeigt hat, das Verfahren auch zur Gewinnung optischer Konstanten der Erzminerale geeignet und diagnostisch gut verwertbar ist. Anders verhält es sich bis jetzt mit den Anisotropieeffekten zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht. Zwar sind gerade diese Erscheinungen wohl die ältesten¹⁾, die beobachtet wurden, und die häufigsten, die noch immer beobachtet werden; aber von einer hinreichend zuverlässigen Kennzeichnung dieser Effekte kann nicht die Rede sein. Das ist besonders in der Beschreibung dieser Phänomene durch H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr²⁾ erstmalig deutlich zum Ausdruck gekommen. Den dort gegebenen Schilderungen der auftretenden Schwierigkeiten lassen sich viele Merkwürdigkeiten hinzufügen. So bezeichnet es kürzlich W. Faber³⁾ mit Recht als auffällig, daß Rotnickelkies trotz seiner wirteligen Symmetrie in den um 90° auseinanderliegenden Diagonalstellungen zwischen gekreuzten Nicols ganz verschiedene »Interferenzfarben« aufweist. M. N. Short⁴⁾ nennt es diagnostisch bedeutungsvoll, daß nur sehr wenige Erzminerale bei einer vollen Umdrehung des Objekttisches vier Auslöschungslagen besitzen und die überwiegende Mehrzahl nur zwei Auslöschungen zeigt, daß ferner manche Erzminerale durch unsymmetrische Intensitäten in den Diagonalstellungen gekennzeichnet sind und noch anderes mehr. Die dort versuchte Erklärung dieser Erscheinungen trifft nicht zu.

Im folgenden teile ich das Ergebnis meiner Untersuchungen zu diesem Gegenstande mit. Um auch dem mathematisch weniger Geschulten die Nutznießung zu ermöglichen, lasse ich hier die theoretischen Entwicklungen des Problems ganz fort und werde sie in einer späteren Mitteilung nachholen.

B. Ergebnisse.

1. Die reinen Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols.

a) Im einfarbigen Licht.

W_E in Fig. 1a ist die Normale einer senkrecht zur Grenzfläche F einfallenden, ebenen, beliebig polarisierten Welle im isotropen Medium mit dem Brechungsindex n_0 . W_{G_1} und W_{G_2} sind die Normalenrichtungen der gebrochenen Wellen im anisotropen Medium mit den komplexen Brechungsindizes n'_1 , n'_2 . W_{G_1} be-

1) Königsberger, J., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1901, 195; 1909, 247.

2) Schneiderhöhn, H., und Ramdohr, P., Lehrb. d. Erzmikroskopie II, 7. Berlin 1931. 3) Faber, W., Z. Kristallogr. 84 (1933) 419, 421.

4) Short, M. N., Microsc. determination of the ore minerals, 39—48. Washington 1931.

treffe die schnellere, W_{G_2} die langsamere Welle. Ihre Fortpflanzungsrichtungen stimmen mit der von W_E überein. Ihr Polarisationszustand ist unabhängig von dem der einfallenden Welle und nur durch die kristallographische Orientierung der Grenzfläche F bedingt, ferner im allgemeinen elliptisch, und zwar so (Fig. 1b), daß die große Achse der zu W_{G_1} gehörigen Schwingungsellipse mit der Richtung der kleinen Achse der zu W_{G_2} gehörigen Schwingungsellipse zusammenfällt. Beide Ellipsen haben gleiches Achsenverhältnis und gleichen Umlaufssinn. In Grenzfällen kann die Polarisation von W_{G_1} und W_{G_2} linear oder zirkular sein. Lineare

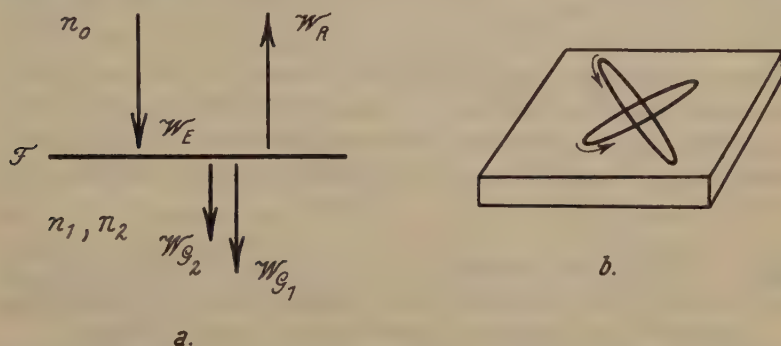


Fig. 1. a) Schema der auftretenden Wellen. Normalenrichtungen: W_E in der einfallenden Welle, W_{G_1} , W_{G_2} in den gebrochenen Wellen, W_R in der reflektierten Welle; b) Schwingungszustand in den gebrochenen Wellen.

Polarisation tritt immer dann ein, wenn das anisotrope Medium dem hexagonalen, trigonalen oder tetragonalen Kristallsystem angehört, ferner für spezielle Lagen der Grenzfläche auch in Kristallen niederer Symmetrie. Zirkuläre Polarisation tritt ein, wenn die Grenzfläche senkrecht auf einer der singulären Richtungen (den sog. Windungsachsen) des rhombischen, monoklinen oder triklinen Systems steht. Dann sind auch die Geschwindigkeiten und Absorptionen in beiden Wellen gleich, so daß sie nicht mehr trennbar werden. W_R schließlich ist die Normalenrichtung der an der Grenzfläche F reflektierten Welle. Ihre Fortpflanzungsrichtung ist entgegen der von W_E , ihre Polarisation im allgemeinen elliptisch und von W_E verschieden. Der Analysator läßt von dieser Welle nur die zu seiner Schwingungsrichtung parallele Komponente hindurch.

Reine Anisotropieeffekte beobachtet man nur dann, wenn die auf die Grenzfläche F senkrecht einfallende Welle W_E in allen Teilen des Feldes streng linear und nach derselben Ebene polarisiert ist und gleichzeitig die Schwingungsrichtung im Analysator genau senkrecht zu der in der einfallenden Welle liegt. Dann gibt es im einfarbigen Licht bei voller Umdrehung des Objektisches für anisotrope Anschliffe immer vier, genau um 90° voneinander abstehende Stellungen, in denen die Intensität ein Minimum wird, und vier, von diesen Normal-lagen um je 45° getrennte, untereinander wiederum um genau 90° ab-

stehende Diagonallagen, in denen die Intensität ein Maximum wird. Keine Normallage ist von der anderen unterschieden, und auch die Diagonallagen sind untereinander gleichwertig. Vollständige Auslöschung in den Normallagen tritt nur dann ein, wenn die gebrochenen Wellen linear polarisiert sind. Elliptische Polarisierung in den gebrochenen Wellen bewirkt Aufhellung der Normallagen. Anschliffe mit zirkularer Polarisierung in den gebrochenen Wellen verhalten sich wie isotrope. Die Intensität in den Diagonalstellungen ist immer hundert- bis über tausendmal kleiner als die Intensität der Reflexion bei Anwendung nur eines Nicols. Für eine ausgewählte Reihe anisotroper Kristalle¹⁾ ist das aus Tab. I zu ersehen. Daher erfordert eine zulängliche Beobachtung der Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols besonders intensive Lichtquellen, während für die Beobachtungen mit nur einem Nicol die Lichtquelle nicht zu stark sein darf.

Tabelle I. Reflexionsvermögen $\frac{1}{2}(R_1 + R_2)$ sowie Intensität in der Diagonalstellung zwischen gekreuzten Nicols (Anisotropieeffekt) in Prozenten des einfallenden Lichts (*D*-Linie).

Kristall	Anschliff parallel	Reflexionsvermögen gegen		Anisotropieeffekt gegen	
		Luft	Zedernholzöl	Luft	Zedernholzöl
Kalkspat	c-Achse	5,0%	0,1%	0,068%	0,076%
Eisenglanz	c-Achse	25,5	11,8	0,024	0,035
Antimonglanz	Ebene (a, c)	43,3	27,6	0,054	0,087
hex. Magnesium	c-Achse	75,9	71,5	0,075	0,106
Rotnickelkies	c-Achse	56,2	44,0	0,057	0,093
hex. Zink	c-Achse	79,7	71,7	0,016	0,032

Der Anisotropieeffekt wird Null, wenn gleichzeitig die Doppelbrechung ($n_2 - n_1$) und der Dichroismus ($n_2\kappa_2 - n_1\kappa_1$) in den gebrochenen Wellen verschwinden, was bei allen isotropen Kristallen, ferner bei optisch einachsigen in Richtung der optischen Achse und bei den sog. optisch zweiachsigen in den Richtungen der vier Windungsachsen stattfindet. Die Variation des Anisotropieeffektes mit der Wellenlänge ist proportional zur Dispersion der Norm der komplexen Doppelbrechung. Diese Norm ist $(n_2 - n_1)^2 + (n_2\kappa_2 - n_1\kappa_1)^2$, also gleich der Summe der Quadrate von Doppelbrechung und Dichroismus. Während

1) Die Kristalle sind in dieser und den folgenden Tabellen nach der Höhe ihrer Absorptionskoeffizienten angeordnet. Für Rotnickelkies wurden die kürzlich von W. Faber (Z. Kristallogr. 85 (1933) 223) mitgeteilten Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten zur Berechnung benutzt.

beim Reflexionsvermögen die Änderung mit der Wellenlänge meistens nur durch Messung festgestellt werden kann, wird sie für die Anisotropieeffekte, auch für die Bireflexion, oft schon nach Wechseln des Lichtfilters ohne jede Messung sehr augenfällig. Ein Beispiel gibt Tab. II. Hier sind für die Lichtarten mit kürzerer Wellenlänge Reflexionsvermögen erniedrigt, dagegen Bireflexion und Anisotropieeffekt stark erhöht.

Tabelle II. Reflexionsvermögen $\frac{1}{2}(R_1 + R_2)$, Bireflexion ΔR_h und Anisotropieeffekt von Rotnickelkies (parallel zur *c*-Achse) für drei Lichtarten.

Lichtart	Reflexionsvermögen gegen		Bireflexion gegen		Anisotropieeffekt gegen	
	Luft	Zedernholzöl	Luft	Zedernholzöl	Luft	Zedernholzöl
Rot (0,64 $m\mu$)	59,0%	50,0%	1,0	0,3	0,054%	0,081%
Orange (0,59 $m\mu$)	56,2	44,0	1,9	1,5	0,057	0,093
Grün (0,53 $m\mu$)	45,9	35,1	6,1	5,3	0,109	0,156

Die Deutlichkeit der Anisotropieeffekte nimmt immer zu, wenn man das Immersionsmedium in Richtung Luft \rightarrow Wasser \rightarrow Öl wechselt. Das quantitative Ausmaß dieser Veränderungen ist in Tab. III dargestellt. Zahlen unter 1 bedeuten eine Abschwächung der Erscheinungen beim Übergang von Luft zu Öl, Werte über 1 eine Verstärkung. Das Reflexionsvermögen gegen Öl ist immer niedriger als gegen Luft, besonders auffallend bei Kristallen mit kleinen Absorptionskoeffizienten. Die Änderungen der Bireflexion werden ohne Messung meist nur für Kristalle mit sehr kleinen Absorptionskoeffizienten augenfällig. Die Anisotropieeffekte aber sind gegen Öl immer deutlicher als gegen Luft, und zwar in der Regel zunehmend mit der Höhe der Absorptionskoeffizienten.

Tabelle III. Reduktionsfaktoren für die Intensitäten der Reflexionen beim Wechsel des Immersionsmediums von Luft nach Zedernholzöl (*D*-Linie).

Kristall		Reflexionsvermögen	Bireflexion	Anisotropieeffekt
Kalkspat	Optische	0,02	0,09	1,12
Eisenglanz		0,46	0,81	1,42
Antimonglanz	Orientierung	0,64	1,04	1,61
hex. Magnesium		0,94	1,02	1,41
Rotnickelkies	Tab. I	0,78	0,79	1,63
hex. Zink		0,90	1,42	2,00

b) Im weißen Licht.

Die Farben zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht sind durch andere Wesenheiten bedingt als die Farben zwischen gekreuzten Nicols im durchfallenden Licht. Die Intensitätsformeln für durchfallendes Licht enthalten bekanntlich einen Interferenzfaktor, nämlich $\sin^2 \pi \frac{r}{\lambda}$, auf Grund dessen im weißen Licht auch dann Farben auftreten müssen, und zwar die Interferenzfarben der Newtonschen Skala, wenn eine Dispersion der Doppelbrechung oder der Schwingungsrichtungen gar nicht vorhanden ist. Die Dispersionen modifizieren nur die Farben gegenüber der Folge in der Newtonschen Skala. Ein solcher Interferenzfaktor fehlt in den Intensitätsformeln für Auflicht. Das Auftreten von Farben im weißen Licht hat daher hier prinzipiell das Vorhandensein von Dispersionen zur Voraussetzung; die Farben sind also in höherem Maße für das Mineral charakteristisch. Es entspricht nicht dem physikalischen Sachverhalt, wenn von manchen Autoren für die Erscheinungen im Auflicht die Bezeichnungen »Interferenzerscheinungen, Interferenzfarben« benutzt werden.

Sind die gebrochenen Wellen linear polarisiert und ihre Schwingungsrichtungen nicht dispergiert, so leiten sich die Farben der Anisotropieeffekte im weißen Licht ausschließlich aus den Dispersionen der Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten her, und zwar im wesentlichen entsprechend der Dispersion der Norm der komplexen Doppelbrechung. Bei einer Drehung des Objektisches ändert sich dann nur die Intensität, aber nicht der Farbton.

Ist der Schwingungszustand in den gebrochenen Wellen elliptisch, aber die Orientierung der Schwingungsellipsen nicht dispergiert, so setzt sich der zwischen gekreuzten Nicols resultierende Farbton additiv aus zwei Anteilen zusammen. Der erste, wie oben von der Dispersion der n - und κ -Werte abhängig, ändert bei Drehung des Objektisches seine Intensität; der zweite, ebenfalls wie oben von der Dispersion der n - und κ -Werte, dazu aber noch vom Betrage der Elliptizität in den gebrochenen Wellen abhängig und somit im Farbton von dem des ersten Anteiles im allgemeinen verschieden, bleibt bei Drehung des Objektisches in der Intensität unverändert. Daher sind in diesem Falle, wenigstens prinzipiell, Normallage und Diagonallage nicht nur in der Intensität, sondern auch im Farbton unterschieden. In praxi ist aber dieser Unterschied zumeist kaum augenfällig.

Ausgesprochene Farbumschläge, besonders deutlich in der Nachbarschaft der Normallagen, werden nur dann beobachtet, wenn auch die

Schwingungsrichtungen in' den gebrochenen Wellen dispergiert sind, gleichgültig, ob es sich dabei um lineare oder elliptische Polarisationszustände handelt. Aber gerade bei Deutung dieser Farbumschläge ist die größte Vorsicht geboten, da sie, wie wir noch sehen werden, auch für die modifizierten Anisotropieeffekte charakteristisch sind und dort sogar dann auftreten, wenn nicht die geringste Spur einer Dispersion der Schwingungsrichtungen vorliegt. Ein Schluß auf den Symmetriecharakter der Kristalle aus diesen Farbumschlägen bei Drehung des Objektisches ist daher nur dann erlaubt, wenn man ganz sicher ist, reine Anisotropieeffekte zu beobachten. Alle regelwidrigen Dispersionserscheinungen an Kristallen höherer Symmetrie enthüllen sich bei näherer Prüfung als Fehlbeobachtungen, nämlich als modifizierte Anisotropieeffekte, bedingt durch Mängel in den Beobachtungsbedingungen.

2. Die modifizierten Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols.

a) Fälschungen der Auslöschungslagen.

Auch bei absorbierenden Kristallen der niedrigsten Symmetrie stehen die Schwingungsrichtungen in einem Anschliff genau senkrecht aufeinander bzw. wenn es sich um elliptische Polarisationszustände handelt, liegen die Schwingungsellipsen genau senkrecht gekreuzt zueinander. Daher muß unter reinen Versuchsbedingungen das Intervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Auslöschungslagen bei Drehung des Objektisches immer genau 90° betragen und alle Diagonalstellungen müssen gleichen Intensitäts- und Farbcharakter besitzen. Beobachtet man das nicht, so liegen Fälschungen der Auslöschungslagen vor. Solche treten immer dann ein, wenn das auf den Anschliff einfallende Licht nicht streng linear oder nicht genau senkrecht zur Polarisationsebene des Analysators polarisiert ist. Unter den in der Praxis vorkommenden Verhältnissen handelt es sich im einfallenden Licht um sehr lang gestreckte Schwingungsellipsen, deren große Achse nahezu senkrecht zur Schwingungsrichtung des Analysators liegt. Sind a und b die Hauptachsen dieser Ellipsen, wobei a groß gegen b ist, so mißt $b/a = d\vartheta_E$ die Elliptizität, und $d\varphi_E$ sei der Winkel, um den die Hauptachse a gegenüber der Normalen zur Schwingungsrichtung im Analysator abweicht. Sobald solche Fehler, sei es nur der eine oder der andere, oder beide zugleich, in der einfallenden Welle vorhanden sind, liegen die bei Drehung des Objektisches an einem Anschliff beobachtbaren Auslöschungslagen nicht mehr parallel zu den Schwingungsrichtungen im Anschliff, sondern sind dagegen verdreht, und zwar in zwei aufeinanderfolgenden Auslöschungsstellungen um nahezu

denselben Betrag, aber im entgegengesetzten Drehungssinn (Fig. 2). Daher folgen die Auslöschungslagen nicht mehr in Intervallen von je 90° aufeinander, sondern in Intervallen, die regelmäßig wechselnd um den gleichen Betrag gegen 90° zu klein bzw. zu groß sind. Daß dieses Verschlagen der Intervalle gegen 90° , dessen Betrag aus Fig. 2b sich zu $\Delta\psi_G = |d\psi_{G_1}| + |d\psi_{G_2}|$ ergibt, schon bei sehr kleinen Fehlern $d\psi_E$ und

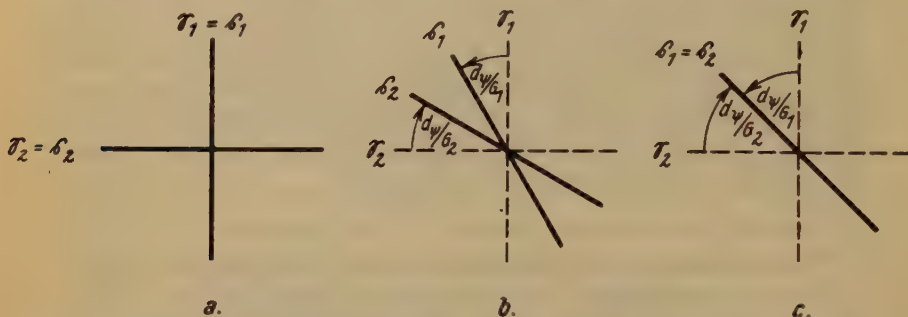


Fig. 2. Fälschung der Auslöschungslagen durch Fehler in der Polarisation der einfallenden Welle. a) Fehlerfreie Polarisation der einfallenden Welle: Die Schwingungsrichtungen \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 im Anschliff sind zugleich die Auslöschungsrichtungen δ_1 , δ_2 . Vier Auslöschungen in Intervallen von genau 90° ; b) fehlerhafte Polarisation der einfallenden Welle: Die Auslöschungsrichtungen δ_1 , δ_2 erscheinen im entgegengesetzten Drehungssinn gegen die zugehörigen Schwingungsrichtungen \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 im Anschliff gedreht. Vier Auslöschungen in Intervallen wechselnd $90^\circ - \{|d\psi_{G_1}| + |d\psi_{G_2}|\}$ und $90^\circ + \{|d\psi_{G_1}| + |d\psi_{G_2}|\}$; c) Extremfall nur zweier Auslöschungen in Intervallen von 180° : $|d\psi_{G_1}| + |d\psi_{G_2}| = 90^\circ$.

$d\theta_E$ namhafte Werte erreichen kann, zeigt Tab. IV. Für numerische Auswertungen ist dort der Winkel $d\psi_E$ im Bogenmaß einzusetzen. Nehmen wir z. B. die Fehler $d\psi_E$ und $d\theta_E$ je zu 0,0087 an; das entspricht einem Azimutfehler der Polarisation in der einfallenden Welle von genau $d\psi_E = 1/2^\circ$ und einer Elliptizität des Schwingungszustandes in der einfallenden Welle von nur $d\theta_E = 1:115$; dann ergibt sich für eine Spaltfläche von

Tabelle IV. Verschlagen der Auslöschungsintervalle gegen 90° .

Kristall		$\Delta\psi_G$ (D-Linie)
Kalkspat	Optische	$- 8,4 d\psi_E + 0,0 d\theta_E$
Eisenglanz		$- 31,6 \text{ " } + 5,0 \text{ "}$
Antimonglanz	Orientierung	$- 24,0 \text{ " } - 14,8 \text{ "}$
hex. Magnesium		$- 18,0 \text{ " } + 26,8 \text{ "}$
hex. Magnesium	wie in	$- 8,0 \text{ " } - 30,2 \text{ "}$
Rotnickelkies	Tab. I	$- 41,2 \text{ " } - 58,2 \text{ "}$
hex. Zink		

Antimonglanz aus der Tabelle: $\Delta\psi_G = -24,0 \cdot 0,0087 - 14,8 \cdot 0,0087 = -0,337$ oder in Winkelgrade umgerechnet: $-19,3^\circ$. Bei Drehung des Objektisches folgen also die Auslöschungslagen abwechselnd in Intervallen von $90^\circ - 19,3^\circ = 70,7^\circ$ und $90^\circ + 19,3^\circ = 109,3^\circ$ und keine davon entspricht der wahren Lage der Schwingungsrichtungen im Anschliff. Da diese Fälschung der Auslöschungslagen von den Werten der Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten und damit von der Wellenlänge des Lichts abhängt, treten in den verschlagenen Auslöschungslagen noch Dispersionserscheinungen auf, und zwar auch dann, wenn die Schwingungsrichtungen im Anschliff nicht dispergiert sind. So wird im Beispiel der Tab. V zwischen Rot und Grün und auch zwischen Orange und Grün eine Dispersion der Schwingungsrichtungen von über 2° vorgetäuscht, und zwar mit entgegengesetztem Drehungssinn für zwei aufeinanderfolgende Auslöschungslagen. Die vier Auslöschungslagen erscheinen also nicht gleichwertig, sondern immer nur je zwei von ihnen.

Tabelle V. Rotnickelkies, Anschliff parallel zur c -Achse.

Fehler im Polarisationszustand der einfallenden Welle:

$$d\psi_E = 0,0087 (\sim \frac{1}{2}^\circ); d\theta_E = 0,0087 (\sim 1:115).$$

Lichtart	Fälschung der Auslöschungslagen		Verschlagen der Auslöschungsintervalle gegen 90°
	$d\psi_{G_1}$	$d\psi_{G_2}$	
Rot (0,64 $m\mu$)	$-9,0^\circ$	$+9,6^\circ$	18,6°
Orange (0,59 $m\mu$)	$-9,3$	$+9,8$	19,1
Grün (0,53 $m\mu$)	$-6,9$	$+7,5$	14,4

Je größer das Verschlagen der Intervalle gegen 90° wird, um so mehr nähern sich je zwei der Auslöschungslagen einander, bis schließlich (Fig. 2c) je zwei zusammenfallen und der Anschliff bei voller Umdrehung des Objektisches nur noch zwei Auslöschungslagen in Abständen von 180° zeigt, die aber nicht Normallagen des Anschliffs sind, sondern in Diagonallagen fallen, und somit die wahren optischen Verhältnisse vollständig entstellt beobachtet werden. Unkenntnis der Ursachen führt dann zur Beschreibung von Kuriositäten oder gar zu falscher Diagnostik. Daß es tatsächlich nur kleiner Fehler in der Polarisation der einfallenden Welle bedarf, um so extreme Fehlbeobachtungen zu erzeugen, ist aus Tab. VI ersichtlich. Dort sind in den ersten Spalten diejenigen Beträge der Fehler $d\psi_E$ und $d\theta_E$ angegeben, die Auslöschung in einer der Diagonallagen des Anschliffs erzeugen (Fig. 2c). Dabei genügt es, wenn nur einer der beiden Fehler den angegebenen Betrag erreicht; der andere kann sogar Null sein; nur ist dann die Auslöschung nicht vollständig, sondern

die Intensität ein Minimum. Diese Intensitäten in der kritischen Diagonallage sind in den weiteren Spalten der Tabelle hinzugefügt, und zwar zunächst für reine Anisotropieeffekte (Maxima), dann bei Vorhandensein der in den beiden ersten Spalten gegebenen Fehler $d\psi_E$ und $d\theta_E$ einzeln (Teilminima) und schließlich unter dem Einfluß beider Fehler gleichzeitig (absolute Minima), alles für Licht aus der Nachbarschaft der D -Linie. Im weißen Licht treten zufolge vorgetäuschter Dispersion der Schwingungsrichtungen statt völliger Auslöschung der teinte sensible mehr oder weniger ähnliche Umschlagfarben auf.

Tabelle VI. Beiträge der Fehler $d\psi_E$ und $d\theta_E$ im Polarisationszustand der einfallenden Welle, die nur zwei Auslöschungen bei voller Umdrehung des Objektisches erkennen lassen (D -Linie).

Kristall		$ d\psi_E ^{(1)}$	$d\theta_E$	Intensität in der kritischen Diagonallage, in % des einfallenden Lichts			
				ohne Fehler	mit Fehler $d\psi_E$	mit Fehler $d\theta_E$	m. beiden Fehlern
Kalkpat	Op-	6,7°	1:∞	0,068%	0,000%	0,068%	0,000%
Eisenglanz	tische	1,7	1:190	0,024	0,001	0,023	0,000
Antimonglanz	Orien-	1,7	1:60	0,054	0,015	0,039	0,000
hex. Magnesium	tierung	1,0	1:40	0,075	0,052	0,023	0,000
Rotnickelkies	wie in	0,5	1:33	0,057	0,054	0,003	0,000
hex. Zink	Tab. I	0,5	1:85	0,016	0,010	0,006	0,000

Aus der Tab. IV ist ferner ersichtlich, daß die Gefahr von Fehlbeobachtungen mit zunehmender Absorption der Kristalle, entsprechend ihrer Reihenfolge in der Tabelle, deutlich wächst. Die Gesetzmäßigkeit ist namentlich hinsichtlich des Fehlers $d\theta_E$ eindeutig und scharf ausgeprägt. Dies kann man sich in zweifacher Weise zunutze machen: Einmal, um bei Vorhandensein merklicher Fehler, namentlich in der Elliptizität der einfallenden Welle, aus den Beträgen, um welche die Intervalle der Auslöschungslagen gegen 90° verschlagen, Schlüsse über die vergleichsweise, ungefähre Höhe der Absorptionskoeffizienten in verschiedenen Mineralien zu ziehen; ferner aber auch, um unter Benutzung eines sehr stark absorbierenden Kristalls die Apparatur für die Beobachtung reiner Anisotropieeffekte optimal einzustellen. Das kann dann als erreicht

(1) Es ist nicht gleichgültig, ob $d\psi_E$ positiv oder negativ ist; zu jedem Vorzeichen gehört ein bestimmter Umlaufsinne der Schwingungsellipse mit der Elliptizität $d\theta_E$.

gelten, wenn ein solches Mineral bei Drehung des Objektisches vier, in Intervallen von je 90° aufeinanderfolgende Auslöschungslagen erkennen läßt.

b) Ungleichwertige Aufhellungslagen.

Bei Vorhandensein modifizierter Anisotropieeffekte entsprechen die Aufhellungslagen des Anschliffs nicht mehr exakt den wahren Diagonallagen seiner Schwingungsrichtungen bezüglich der Nicols. Doch ist diese Abweichung klein. Viel auffälliger ist, daß die vier Aufhellungslagen dann ungleichwertig erscheinen: Nicht nach Drehung des Objektisches um 90° , sondern erst nach Umdrehung um 180° ergibt sich wieder dieselbe Intensität und derselbe Farbton. Man kann sich dies auch ohne Eingehen auf die Theorie plausibel machen: In Fig. 2b sind die Halbierende des spitzen Winkels und die des stumpfen Winkels zwischen β_1 und β_2 nicht gleichwertig. Da der Unterschied dieser beiden Winkel im allgemeinen mit der Höhe der Absorptionskoeffizienten wächst, so ist auch die Ungleichwertigkeit der Aufhellungslagen in der Regel für größere Absorptionskoeffizienten stärker ausgeprägt. In Grenzfällen ergeben sich bei voller Umdrehung des Objektisches nur zwei, dann aber gleichwertige Aufhellungslagen (Fig. 2c).

Wenn die auf den Anschliff einfallende Welle inhomogen polarisiert ist, also die Beträge der Fehler $d\psi_E$ und $d\vartheta_E$ von Ort zu Ort im Gesichtsfelde andere sind, resultieren auch für die Anisotropieeffekte Entstellungen wechselnden Charakters im Gesichtsfelde. Ein homogener Anschliff erscheint dann, auch bei unverändertem Azimut, inhomogen nach Intensität und Farbe. Erreicht diese Inhomogenität ein gewisses Maß, so wird eine Charakterisierung des optischen Verhaltens ganz unmöglich.

3. Erscheinungen, die bei kleinen Drehungen des Analysators beobachtet werden.

H. Schneiderhöhn¹⁾ hat beschrieben, daß manche Erzminerale in den Diagonalstellungen bei kleinen Drehungen des Analysators charakteristische Farbumschläge erkennen lassen. Um diese Erscheinungen verständlich zu machen, nehmen wir an, die Polarisation der einfallenden Welle sei fehlerfrei und der Anschliff genau in die Diagonalstellung gebracht. Fassen wir nur die relativen Lagen der Schwingungsrichtungen in der einfallenden Welle und im Analysator zueinander ins Auge, so entspricht bei Diagonalstellung des Anschliffs eine kleine Drehung

1) Schneiderhöhn, H., und Ramdohr, P., Lehrb. d. Erzmikroskopie II, 7. Berlin 1931.

σ des Analysators im Effekt sehr angenähert einem ebenso großen, aber entgegengesetzt gerichteten Azimutfehler $d\psi_E$ in der Polarisation der einfallenden Welle: $d\psi_E \cong -\sigma$. Wenn daher bei Diagonalstellung des Anschliffs im einfarbigen Licht der Analysator bis zu einem Minimum der Intensität gedreht wird, muß der erforderliche Drehungswinkel σ sehr angenähert numerisch gleich sein jenem speziellen Werte $d\psi_E$ in Tab. VI, der eine wahre Diagonallage als Auslöschungslage vortäuscht. Aus den Intensitäten unter $d\psi_E$ in Tab. VI ersieht man, daß die charakteristischen Analysatordrehungen besonders scharf definiert sind für kleine Absorptionskoeffizienten; für völlig durchsichtige Kristalle erzeugen sie vollkommene Auslöschung, für stark absorbierende nur Minima der Intensität. Da modifizierte Anisotropieeffekte immer von Dispersionserscheinungen begleitet sind, treten im weißen Licht statt der Intensitätsminima Farbumschläge auf, deren Typus sich nicht nur mit der Höhe der Absorptionskoeffizienten, sondern auch mit deren und der Brechungsindizes Dispersion ändert.

Es mag ausdrücklich hervorgehoben werden, daß eine Drehung des Analysators um den Betrag σ bei Beobachtungen im Auflicht niemals gleichwertig ist einer Drehung des Polarisators um den Betrag $-\sigma$. Letztere erzeugt einen im allgemeinen von $-\sigma$ verschiedenen Azimutfehler $d\psi_E$ und dazu noch Elliptizität $d\vartheta_E$.

Die Theorie ergibt für die kritischen Analysatordrehungen σ innerhalb der Genauigkeit der Berechnungen nicht nur sehr angenähert, sondern numerisch genau dieselben Beträge wie für jene speziellen Fehler $d\psi_E$ im Polarisationszustand der einfallenden Welle, bei denen Diagonalstellungen des Anschliffs als Auslöschungslagen erscheinen (vgl. Tab. VII mit Tab. VI). Die charakteristischen Analysatordrehungen sind sehr klein, mit Ausnahme für durchsichtige Kristalle bei Anwendung von Immersionsflüssigkeiten. Sie sind besonders subtil für hohe Absorptionskoeffizienten und eignen sich für quantitative Zwecke der Diagnostik kaum;

Tabelle VII. Charakteristische Analysatordrehungen σ bei fehlerfrei polarisiertem Feld (D -Linie).

Kristall		Immersionsmedium	
		Luft	Zedernholzlöl
Kalkspat	Optische	+ 6,7°	+ 57,3°
Eisenglanz		+ 4,7	+ 3,1
Antimonglanz	Orientierung	+ 4,7	+ 2,7
hex. Magnesium	wie in	— 4,0	— 1,5
Rotnickelkies	Tab. I	+ 0,5	+ 0,5
hex. Zink		— 0,5	— 0,6

denn wenn der Polarisationszustand in der einfallenden Welle schon von vornherein mit Fehlern behaftet ist, ändert sich die kritische Analysatordrehung zusätzlich um den vollen Betrag des azimutalen Fehlers $d\psi_E$.

Solche kleinen Verdrehungen des Analysators können aber von Nutzen sein, wenn man zwischen genau gekreuzten Nicols das Vorhandensein etwaiger sehr schwacher Anisotropieeffekte nicht mehr erkennen kann. Dreht man in solchen Fällen den Analysator abwechselnd probeweise einmal etwas nach links, das andere Mal etwas nach rechts, jedesmal nicht mehr als $1-2^\circ$, aus seiner Normalstellung heraus und beobachtet den Anschliff unter Betätigung der Objektischdrehung, so bleiben während dieser Drehung nur für isotrope Anschliffe Intensität und Farbe völlig konstant, für anisotrope dagegen nicht, und die Farb- und Intensitätsänderungen sind dann innerhalb gewisser kleiner Umdrehungsintervalle des Objektisches meistens viel auffälliger als für genau gekreuzte Nicols.

4. Anforderungen an den Polarisationszustand des Feldes.

Die Anforderungen ergeben sich aus den Ansprüchen, welche man an die richtige Wiedergabe der empfindlichsten Erscheinungen, nämlich der Auslöschungslagen, stellt. Man muß es hier von vornherein aufgeben, solche Genauigkeiten anzustreben, wie wir sie bei den Beobachtungen im durchfallenden Licht gewohnt sind. Um im Auflicht an Kristallen mit hohen Absorptionskoeffizienten die Auslöschungslagen bis auf $\frac{1}{2}^\circ$ genau bestimmen zu können, dürften die Fehler im Polarisationszustand der einfallenden Welle gleichzeitig höchstens betragen $0,01^\circ$ für $d\psi_E$ und $1:6000$ für $d\vartheta_E$. Ausgedehntere Felder solcher Qualität herzustellen, ist schlechterdings unmöglich. Man muß das Feld schon als recht befriedigend polarisiert bezeichnen, wenn für Kristalle mit sehr hohen Absorptionskoeffizienten die Auslöschungslagen bis auf $\pm 2\frac{1}{2}^\circ$ genau mit den wahren Normallagen des Anschliffs übereinstimmen. Zwei aufeinander folgende Auslöschungen verschlagen dann noch immerhin um 5° gegen 90° . Die hierfür zulässigen Maximalfehler $d\psi_E$ und $d\vartheta_E$, gleichzeitig bestehend, sind in Tab. VIII angegeben. Ist nur einer der Fehler vorhanden, so ist er doppelt so groß zulässig. Man sieht, daß die Anforderungen an den Polarisationszustand des Feldes auch damit noch ganz außerordentliche sind, zumal wenn man bedenkt, daß dies an jeder Stelle des Gesichtsfeldes verlangt wird, also das Feld in dieser Qualität homogen polarisiert sein soll.

Tabelle VIII. Maximal zulässige Fehler $d\psi_E$ und $d\theta_E$ im Polarisationszustand des einfallenden Lichts für richtige Bestimmung der Normallagen des Anschliffs auf $2\frac{1}{2}^\circ$. (Immersionsmedium: Luft; D-Linie).

Kristall		$ d\psi_E $	$d\theta_E$
Kalkspat	Optische	$0,6^\circ$	—
Eisenglanz		0,14	1 : 400
Antimonglanz	Orientierung	0,13	1 : 450
hex. Magnesium	wie in	0,11	1 : 500
Rotnickelkies		0,30	1 : 700
hex. Zink	Tab. I	0,05	1 : 1200

Die Aufgabe, wenigstens innerhalb eines sehr kleinen Bereiches im Zentrum des Gesichtsfeldes solchen Anforderungen zu genügen, ist Angelegenheit der Justierung. Eine Homogenisierung eines größeren Feldes aber läßt sich durch alleinige Justierung nicht erreichen; sie muß schon von vornherein durch entsprechende Einrichtung des Opakilluminators bedingt sein.

5. Bedeutung der Prismenkonstruktion im Opakilluminator für die Qualität des Polarisationszustandes der einfallenden Welle und Leistung verschiedener Prismen.

Das total reflektierende Prisma. — Unter Voraussetzung kleiner Beleuchtungsapertur, wenn also beim Einblick in den Mikroskop-tubus nach herausgenommenem Okular nur der mittlere Teil der freien Objektivöffnung mit Licht erfüllt ist, ferner unter der Voraussetzung, daß als Polarisator ein normalpolarisierendes Prisma benutzt wird und seine Schwingungsrichtung genau parallel zur Einfallsebene im Prisma des Opakilluminators (parallel zur Symmetrieebene desselben) orientiert ist, ergibt sich der Polarisationszustand im Gesichtsfeld des Mikroskops wie in den Fig. 3 und 4 dargestellt. Erstere gibt die azimuthalen, letztere die elliptischen Fehler, beide in Winkelgraden ausgedrückt. Die Orte gleicher Fehlerbeträge im Gesichtsfeld sind durch Isoklinen verbunden. Die konzentrischen Kreise messen die anguläre Ausdehnung w' des Gesichtsfeldes, gesehen vom hinteren Brennpunkt des Objektivs aus, wachsend von 1° zu 1° . Diesem Bildwinkel w' entspricht auf der Objektseite ein Feld vom Radius

$$r = f_{\text{Obj.}} \cdot w'$$

wenn $f_{\text{Obj.}}$ die Objektivbrennweite bedeutet. Der zugehörige subjektive Sehwinkel w'' auf der Bildseite des Mikroskops berechnet sich aus

$$\text{tg} w'' = \frac{\Delta}{f_{\text{Ok.}}} w' = \frac{f_{\text{Obj.}} \cdot V}{250} w'$$

wo Δ die optische Tubuslänge, f_{Ok} die Okularbrennweite und V die konventionelle Gesamtvergrößerung im Mikroskop ist; w' ist im Bogenmaß auszudrücken.

Um mit den Fehlern $d\psi_E$ und $d\vartheta_E$ in den Grenzen der Angaben von Tab. VIII zu bleiben, wäre es, wie aus den Fig. 3 und 4 ersichtlich, erforderlich, das Gesichtsfeld auf einen ganz schmalen vertikalen Streifen im

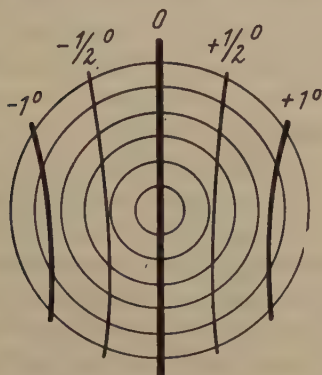


Fig. 3.

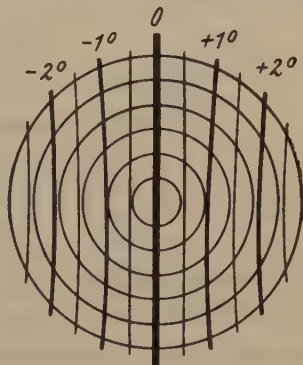


Fig. 4.

Fig. 3. Azimutale Fehler $d\psi_E$ im Polarisationszustand des Feldes bei Benutzung eines total reflektierenden Prismas ($n = 1,6$) im Opakilluminator. Schwingungsrichtung des Polarisators genau parallel zur Einfallsebene (Symmetrieebene) des Prismas.

Fig. 4. Elliptische Fehler $d\vartheta_E$ im Polarisationszustand des Feldes bei Benutzung eines total reflektierenden Prismas ($n = 1,6$) im Opakilluminator. Schwingungsrichtung des Polarisators genau parallel zur Einfallsebene (Symmetrieebene) des Prismas. Positive und negative Elliptizitäten entsprechen verschiedenem Umlaufsinn der Schwingungsellipsen. $d\vartheta = 1^\circ$ bedeutet ein Achsenverhältnis der Schwingungsellipse von 1 : 57; $d\vartheta = 2^\circ$ entspricht also 1 : 29.

Zentrum zu beschränken. Die Schwingungsrichtung des Polarisators müßte aber dabei auf das peinlichste genau parallel zur Einfallsebene im totalreflektierenden Prisma justiert sein; denn jeder kleine Fehler in dieser Justierung läßt die Isoklinen sich seitlich im Felde der Fig. 3 und 4 verschieben, so daß in dem schmalen vertikalen Streifen im Zentrum nun doch wieder azimutale und elliptische Fehler auftreten würden. Man erkennt, daß die Einjustierung der Nicols um so schwieriger und heikler wird, je inhomogener das Feld ist.

Ein bedeutend homogeneres Feld bezüglich der azimutalen Verhältnisse erhält man bei Benutzung rechtwinkliger Glasprismen mit

metallischer Verspiegelung¹⁾ an Stelle der Totalreflexion. Die Homogenisierung bezüglich der elliptischen Verhältnisse bleibt jedoch noch unzureichend.

Der rückseitig verspiegelte Glaskeil. — Durch Kombination der beiden Lichtbrechungen an der Vorderseite eines Glaskeils (Fig. 5) mit der metallischen Reflexion gegen Glas an der Rückseite des Keils wird eine gute Homogenisierung des Feldes in azimuthaler und elliptischer

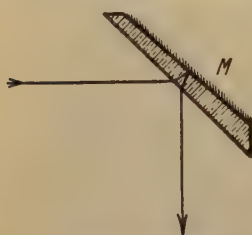


Fig. 5. Rückseitig verspiegelter Glaskeil.

Beziehung erzeugt, so daß das brauchbare Gesichtsfeld wesentlich erhöht und die Einstellung der Nicols weniger heikel wird. Die Qualität des Feldes hängt auch hier von dem zur Verspiegelung benutzten Metall ab. Sie wird am besten, wenn man Silicium, Chrom oder Aluminium verwendet. Da aber das Reflexionsvermögen dieser Metalle in der üblichen Regelstellung des Polarisators bei dem schiefen Lichteinfall und der Reflexion

gegen Glas schon unangenehm niedrig wird und man bei der Beobachtung der Anisotropieeffekte auf große Intensitäten angewiesen ist, empfiehlt es sich, Magnesium oder Silber zu verwenden, die zwar nicht ganz so günstig sind wie die oben genannten Metalle, dafür aber erheblich stärker reflektieren. Die verbesserte Wirkung einer solchen Einrichtung gegenüber einem total reflektierenden Prisma ist sehr augenfällig und überraschend. Sie wurde erst theoretisch errechnet und dann in der Ausföhrung bestätigt gefunden.

Das Kompensationsprisma mit kombinierter metallischer

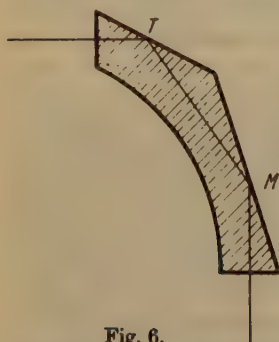


Fig. 6.

Kompensationsprisma mit kombinierter metallischer und totaler Reflexion.

und totaler Reflexion. — Aus meinen Berechnungen hat sich schließlich ergeben, daß ein Prisma bei günstiger Kombination einer metallischen mit einer totalen Reflexion (Fig. 6) ein so gut wie ideales Feld liefert. Ein solches Prisma erfordert aber eine tiefgreifende Umkonstruktion des Opakilluminators. Die optischen Werke E. Leitz, Wetzlar, liefern daher dieses Prisma vorläufig noch nicht, dagegen seit einiger Zeit den rückseitig verspiegelten Glaskeil in Verbindung mit allen

1) Berek, M., Marburger Sitzungsber. 66 (1934) 77.

Opakilluminatoren, die für Verwendung polarisierten Lichts bestimmt sind.

In Tab. IX ist zum Vergleich das Verhalten der verschiedenen Einrichtungen zahlenmäßig dargestellt.

Tabelle IX.

Azimutale und elliptische Fehler für verschiedene Illuminatorspiegel innerhalb eines streifenförmigen Sehfeldes parallel zum vertikalen Okularfaden und einer Breite, entsprechend $w' = 1^\circ$ zu beiden Seiten des Okularfadens:

a) bei genau richtiger } Orientierung des Polarisators.
b) bei 1° falscher

	Total reflekt. Prisma $n = 1,6$		Rechtwinkl. Glasprisma $n = 1,6$ mit versillb. Hypotenusenfläche		Massiver Silber-Spiegel		Rückseitig versillb. Glaskell $n = 1,6$		Rückseitig verchromter Glaskell $n = 1,6$		Kompen-sations-prisma
	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis	
a) $d\psi_E$	$-0,22^\circ$	$+0,22^\circ$	$-0,07^\circ$	$+0,07^\circ$	$-0,05^\circ$	$+0,05^\circ$	$-0,41^\circ$	$+0,41^\circ$	$-0,06^\circ$	$+0,06^\circ$	0
$d\delta_E$	$-1\frac{1}{2}^\circ$	$+1\frac{1}{2}^\circ$	$+1\frac{1}{8}^\circ$	$-1\frac{1}{8}^\circ$	$+1\frac{1}{6}^\circ$	$-1\frac{1}{6}^\circ$	$+4\frac{1}{5}^\circ$	$-4\frac{1}{5}^\circ$	$+5\frac{1}{5}^\circ$	$-5\frac{1}{5}^\circ$	$< 10\frac{1}{5}^\circ$
b) $d\psi_E$	$+0,43^\circ$	$+0,58^\circ$	$+0,04^\circ$	$+0,48^\circ$	0	$+0,09^\circ$	0	$+0,22^\circ$	0	$+0,42^\circ$	0
$d\delta_E$	$+2\frac{1}{5}^\circ$	$+4^\circ$	$-5\frac{1}{5}^\circ$	-7°	0	$-3\frac{1}{7}^\circ$	0	$-2\frac{1}{2}^\circ$	0	$-2\frac{1}{5}^\circ$	$< 10\frac{1}{5}^\circ$

6. Richtlinien für die Einstellungen der Nicols.

Der Vergleich der unter a) und b) in Tab. IX gegebenen Zahlen zeigt den Einfluß einer genauen Einstufung der Nicols. Wenn man den Anforderungen entsprechend der Tab. VIII genügen will, ist die genaue Einstufung der Nicols auch für die verbesserten Einrichtungen nicht unwesentlich, wenn auch nicht so überaus empfindlich und heikel wie beim total reflektierenden Prisma.

Zur Begrenzung der wirksamen Apertur stellt man vor dem Opakilluminator eine Spaltblende mit vertikal stehendem Spalt oder eine Irisblende auf. Eine Spaltblende ist lichttechnisch ökonomischer als eine Irisblende. Die Blende muß soweit verengt werden, bis ein gut reflektierendes isotropes Medium zwischen gekreuzten Nicols durch sorgfältige Einstellung des Polarisators gut ausgelöscht werden kann. Der Bereich des Feldes, innerhalb dessen das gleichzeitig eintritt, ist bei den einzelnen Illuminatoren sehr verschieden. Beim total reflektierenden Prisma deckt er im Objekt kaum eine Breite von $0,01 f_{\text{Obj.}}$. Man muß dann die Beobachtung allein auf diesen schmalen Streifen in der Mitte des Sehfeldes beschränken. Sind Polarisator und Blende gut eingestellt, so er-

setzt man den isotropen Anschliff durch einen anisotropen mit hoher Absorption (z. B. Rotnickelkies) und beobachtet, ob die Auslöschungen bei Drehung des Objekttisches in Intervallen von je 90° aufeinander folgen. Wenn nicht, notiert man den Fehlbetrag, ersetzt den anisotropen Anschliff wieder durch den isotropen, verstellt dann eines der Nicols in abgemessenem Betrage und angemerktem Richtungssinn ein wenig aus seiner Lage und dreht das andere Nicol genau wieder bis zur besten Auslöschung nach. Dann verwendet man wieder den anisotropen Anschliff und prüft das Verschlagen der Auslöschungsintervalle. Man erkennt nun, in welcher Richtung man die Justierung der Nicols mit dem isotropen Anschliff fortsetzen muß, dabei immer erst das eine Nicol um einen kleinen Betrag drehend und hierauf das andere Nicol auf beste Verdunkelung nachstellend. So erreicht man es nach und nach, daß die Auslöschungslagen auch für stark absorbierende anisotrope Kristalle richtig werden. Dann genügt der Polarisationszustand in der einfallenden Welle den zu stellenden Anforderungen. Ist die Ausdehnung des Feldes, innerhalb deren dies zutrifft sehr klein, so empfiehlt es sich, im Okular eine Blende zu benutzen. Die schließlich gefundenen Stellungen der Nicols merkt man an. Es genügt schon, dies für einen der Nicols zu tun, da man dann die richtige Stellung des anderen jederzeit mittels eines isotropen Kristalls schnell und ohne langes Probieren wiederfinden kann. Leider ist an den heutigen Mikroskopstativen weder der Tubusanalysator noch der Einsteckpolarisator am Opakilluminator mit einem so ausgiebigen Teilkreis versehen, wie es für eine rationelle und möglichst systematische Justierung der Nicols wünschenswert wäre. Auch eine Möglichkeit, die einzelnen Drehungen festzuklemmen ist vorteilhaft.

Schließlich sei nochmals betont, daß die behandelten Mängel im Polarisationszustand des einfallenden Lichts nur bei Beobachtungen zwischen zwei Nicols zu Schwierigkeiten in der Diagnostik führen können, dagegen für die Erscheinungen, die unter Verwendung nur eines Nicols analysiert und gemessen werden, belanglos sind.

7. Generelle Übersicht der Erscheinungen im Auflicht in Abhängigkeit von der Höhe der Absorptionskoeffizienten.

Die in den vorstehenden Abschnitten geschilderten Verhältnisse und gegebenen Anweisungen sind in zweierlei Hinsicht wichtig: Vornehmlich weisen sie die Wege, um die dargebotenen Anisotropieeffekte kritisch zu beurteilen und richtig zu verwerten. Des weiteren aber bieten sie auch Anhaltspunkte für Aussagen über die Höhe der Absorptionskoeffizienten in den Mineralien, wenn auch dies nur qualitativ und vergleichsweise.

Tabelle X. Schlüssel zur näherungsweise qualitativen Orientierung über die Höhe der Absorptionskoeffizienten.

	Absorptionskoeffizienten:	sehr klein	mäßig	hoch
Beim Übergang von Luft zu Öl	Reflexionsvermögen:	sehr stark vermindert	merklich vermindert	wenig vermindert
	Bireflexion:	stark erniedrigt	wenig bis mäßig verändert	
	Anisotropieeffekt zwischen gekreuzten Nicols:	kaum verändert	deutlich erhöht	stark erhöht
Bei kleinen Fehlern in der Orientierung des Polarisators	Verschlagen der Auslöschungsintervalle gegen 90°:	kaum bemerkbar	mäßig	stark
	Aufhellungslagen:	gleichwertig	deutlich ungleichwertig	stark verschieden
Bei richtiger Orientierung des Polarisators	zur Erzeugung von minimaler Intensität im einfarbigen Licht bzw. von Farbumschlägen im weißen Licht erforderliche Analysatordrehung bei Diagonalstellung des Anschliffs:	bei stärkerer Doppelbrechung schon in Luft deutlich meßbar, in Öl groß; im einfarbigen Licht scharf definiert.	klein, aber in Öl zu meist deutlich größer als in Luft.	sehr klein, in Luft und in Öl kaum meßbar; im einfarbigen Licht nicht gut definiert.

Denn die Theorie zeigt, daß die in Frage kommenden Erscheinungen nicht quantitativ nur zur Höhe der Absorptionskoeffizienten parallel gehen; es kommt vielmehr immer auch auf die besondere Gruppierung der Parameter n und $n \times$ an. Immerhin heben sich gewisse allgemeine Regeln soweit heraus, daß man für angenäherte qualitative Aussagen die Zusammenstellung in Tab. X benutzen kann. Die Sicherheit der Schlüsse wird sich um so mehr steigern, je mehr man die einzelnen Verfahren kombiniert, und je sicherer man willkürlich die Vorbedingungen für reine und für modifizierte Anisotropieeffekte in der Apparatur getrennt erzeugen kann.

Eingegangen am 30. Juni 1934.

Theorie der Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols im Auflicht.

Von

M. Berek in Wetzlar.

Inhalt.

Die in einer früheren Mitteilung¹⁾ vorwegnehmend geschilderten mannigfachen Erscheinungen der reinen und modifizierten Anisotropieeffekte im Auflicht werden hier theoretisch entwickelt.

Einleitung.

Für die Bearbeitung des Problems erwies sich eine größere Vorarbeit notwendig. Sie betraf die Veränderungen im Polarisationszustand des Lichtes, welche durch die reflektierenden Elemente im Opakilluminator erzeugt werden²⁾. Erst nach Erledigung dieser Untersuchung wurde es möglich, die Theorie der Anisotropieeffekte in größerer Vollständigkeit zu bearbeiten. Hierbei ergaben sich vielfach formal sehr komplizierte mathematische Entwicklungen; sie in eine bequem diskutierbare und leicht auswertbare Endform zu bringen, erforderte zum Teil viel Spürsinn. Eine Diskussion der Endformeln habe ich nur insoweit hinzugefügt, als sie nicht schon durch die l. c. vorausgenommene Beschreibung der Erscheinungen erledigt ist.

Wir schließen die Entwicklungen an den Polarisationsvektor (Richtung der magnetischen Kraft) an, weil so die Rechnungen einfacher werden. Im Endeffekt ist dies, da wir immer in Luft beobachten, für die Intensitäten gleichgültig. Man hat nur zu beachten, daß die sog. Schwingungsrichtungen senkrecht zu den Polarisationsrichtungen liegen.

Der Analysator läßt nur diejenige Komponente von der am Anschliff reflektierten Welle W_R durch, die parallel zu seiner Polarisations-ebene A liegt. Das ist von den Komponenten der magnetischen Kraft³⁾:

$$R_p = - \frac{E_p \left\{ \left(1 - \frac{n_0}{n_2} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n_1} \right) \sin^2 \delta'_1 + \left(1 - \frac{n_0}{n_1} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n_2} \right) \cos^2 \delta'_1 \right\} + E_s \left(\frac{n_0}{n_2} - \frac{n_0}{n_1} \right) \sin 2 \delta'_1}{\left(1 + \frac{n_0}{n_1} \right) \left(1 + \frac{n_0}{n_2} \right)} \quad (1)$$

1) Berek, M., Z. Kristallogr. 89 (1934) 125. Bei weiterer Bezugnahme im Text mit l. c. bezeichnet.

2) Berek, M., Marburger Sitzungsber. 66 (1931) 77—110.

3) Berek, M., Z. Kristallogr. 76 (1931) 405 (Formel 16).

Hierin bedeuten E'_p und E'_s die parallel bzw. senkrecht zu A genommenen Komponenten in der einfallenden Welle W_E . Wenn diese Welle, wie im allgemeinen zutreffend, elliptisch polarisiert ist, besitzen E'_p und E'_s eine relative Phasendifferenz Δ_E gegeneinander, so daß zu schreiben ist:

$$\begin{aligned} E'_p &= E \cos \chi_E \\ E'_s &= E \sin \chi_E \cdot e^{i\Delta_E} \end{aligned} \quad i = \sqrt{-1} \quad (2)$$

E ist dann die Amplitude und χ_E das auf A bezogene Polarisationsazimut in derjenigen linear polarisierten Welle, in welche die elliptisch polarisierte Welle W_E übergehen würde, wenn man die Phasendifferenz Δ_E ihrer Komponenten E'_p und E'_s kompensierte.

n_0 ist der Brechungsindex des isotropen Immersionsmediums; n'_1 und n'_2 sind die komplexen Brechungsindizes des anisotropen Anschliffs für die darin fortschreitenden Wellen W_{G_1} und W_{G_2} , wobei

$$n'_h = n_h (1 - i\kappa_h); \quad h = 1, 2 \quad (3)$$

gilt und n_h der reelle Brechungsindex für homogene Wellen, κ_h der Absorptionsindex, $n_h \kappa_h$ der Absorptionskoeffizient für ebensolche Wellen ist.

δ'_1 ist das Azimut der Polarisation in der schnelleren Welle W_{G_1} gegen A (Objektazimut). Da die Polarisation der gebrochenen Wellen im allgemeinen elliptisch ist, so ist auch δ'_1 im allgemeinen ein komplexer Winkel.

Entwicklung der reinen Anisotropieeffekte

(l. c. B, 1, a, b).

Einige Merkmale der reinen Anisotropieeffekte sind theoretisch bereits früher dargestellt worden¹⁾. Doch gelten die dortigen Formeln infolge einer formalen Inkorrektheit in der Ableitung nur für kleine Werte der Elliptizität in den gebrochenen Wellen. Diese Einschränkung fällt im folgenden fort.

Wenn die Welle W_E genau senkrecht auf den Anschliff einfällt und im ganzen Feld streng linear und senkrecht zu A polarisiert ist, dann wird in (2):

$$E'_p = 0; \quad E'_s \equiv E$$

und damit erhält man aus (1):

$$R'_p = -E \frac{n_0 (n'_1 - n'_2) \sin 2\delta'_1}{(n_0 + n'_1)(n_0 + n'_2)} \quad (4)$$

Da hierin n'_1 , n'_2 und δ'_1 komplexe Größen sind, ist auch R'_p im allgemeinen komplex. Das bedeutet, daß R'_p eine Phasendifferenz gegen E

1) Berek, M., Z. Kristallogr. 76 (1931) 406, 407.

hat. Aber diese interessiert uns nicht, sondern nur die aus R'_p resultierende Intensität I . Sie ergibt sich als die Norm von R'_p , geschrieben $I = N(R'_p)$. Da R'_p in (4) die Form eines Produktes hat, wird die Norm gleich dem Produkt der Normen der einzelnen Faktoren. Das ergibt unter Benutzung von (3):

$$I = E^2 n_0^2 \frac{(n_1 - n_2)^2 + (n_1 \kappa_1 - n_2 \kappa_2)^2}{\{(n_0 + n_1)^2 + n_1^2 \kappa_1^2\} \{(n_0 + n_2)^2 + n_2^2 \kappa_2^2\}} N(\sin 2\delta'_1). \quad (5)$$

Hierin ist noch $N(\sin 2\delta'_1)$ zu berechnen. Nehmen wir vorübergehend an, die elliptische Polarisation der gebrochenen Wellen W_{G_h} ließe sich je durch Einführung von Phasendifferenzen Δg_h in lineare vom Azimut χ_{G_h} gegen A umwandeln, dann wäre¹⁾:

$$\operatorname{tg} \delta' = \operatorname{tg} \chi \cdot e^{i\Delta} = \operatorname{tg} \chi (\cos \Delta + i \sin \Delta). \quad (6)$$

In Wirklichkeit ist natürlich eine solche Umwandlung bei den gebrochenen Wellen gar nicht realisierbar; aber χ und Δ in (6) sollen nur vorübergehend die Bedeutung von mathematischen Hilfsgrößen haben. Sie lassen sich folgendermaßen auf physikalisch interpretierbare Parameter zurückführen: Setzt man das Verhältnis der Hauptachsen in einer Polarisationsellipse

$$\frac{b}{a} = \operatorname{tg} \vartheta \quad (7)$$

wobei $a > b$, nennt ϑ die „Elliptizität“ der betreffenden Polarisation und bezeichnet das Azimut von a gegen A mit ψ , so bestehen zwischen den mathematischen Hilfsgrößen χ , Δ und den physikalischen Parametern ψ , ϑ allgemein die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \cos \Delta &= \frac{\sin 2\psi}{\sin 2\chi} \cos 2\vartheta \\ \cos 2\chi &= \cos 2\psi \cos 2\vartheta \\ \operatorname{tg} \Delta &= \frac{\operatorname{tg} 2\vartheta}{\sin 2\psi}. \end{aligned} \quad (8)$$

Damit erhält man:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \chi \cos \Delta &= \frac{\sin 2\chi}{1 + \cos 2\chi} \cos \Delta = \frac{\sin 2\psi \cos 2\vartheta}{1 + \cos 2\psi \cos 2\vartheta} \\ \operatorname{tg} \chi \sin \Delta &= \operatorname{tg} \chi \cos \Delta \operatorname{tg} \Delta = \frac{\sin 2\vartheta}{1 + \cos 2\psi \cos 2\vartheta} \end{aligned}$$

1) In Beziehungen, welche allgemein gelten, lassen wir die speziellen Indizes G_h bzw. E bzw. R fort.

und hiermit nach (6):

$$\operatorname{tg} \vartheta' = \frac{\sin 2\psi \cos 2\vartheta + i \sin 2\vartheta}{1 + \cos 2\psi \cos 2\vartheta}, \quad (9)$$

so daß

$$N(\sin 2\vartheta') = \frac{4N(\operatorname{tg} \vartheta')}{N(1 + \operatorname{tg}^2 \vartheta')} = \sin^2 2\psi + \operatorname{tg}^2 2\vartheta \quad (10)$$

wird. Schreibt man noch in (5) für E^2 die Intensität i_E und setzt zur Abkürzung den nur von den Brechungsindizes und Absorptionskoeffizienten abhängigen Faktor

$$n_0^2 \frac{(n_1 - n_2)^2 + (n_1 \kappa_1 - n_2 \kappa_2)^2}{\{(n_0 + n_1)^2 + n_1^2 \kappa_1^2\} \{(n_0 + n_2)^2 + n_2^2 \kappa_2^2\}} = f_2, \quad (11)$$

so wird das Gesetz der reinen Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols einfach:

$$\frac{I}{i_E} = (\sin^2 2\psi_G + \operatorname{tg}^2 2\vartheta_G) f_2. \quad (12)$$

Hierin ist ψ_G das Azimut der großen Halbachse der Polarisationsellipse in einer der gebrochenen Wellen gegen die Polarisationssebene des Analysators (das reelle Objektazimut). Es ist dabei gleichgültig, ob für G die schnellere oder die langsamere Welle genommen wird, da wegen

$\psi_{G_1} = \psi_{G_2} + \frac{\pi}{2}$ immer $\sin^2 2\psi_{G_1} = \sin^2 2\psi_{G_2}$ ist. Auch in der Elliptizität ϑ_G braucht ein weiterer Index nicht hinzugefügt zu werden, weil beide gebrochenen Wellen gleiche Elliptizität haben. Der Index $_2$ bei der Abkürzung f_2 für den Ausdruck (11) ist mit Rücksicht auf spätere Formeln so gewählt worden.

In den Normallagen ($\psi_G = 0, \frac{\pi}{2} \dots$) wird die Intensität ein Minimum, nämlich

$$\left(\frac{I}{i_E} \right)_{\psi_G = 0, \frac{\pi}{2}} = f_2 \operatorname{tg}^2 2\vartheta_G, \quad (13)$$

in den Diagonallagen $\psi_G = \pm \frac{\pi}{4}$ ein Maximum, nämlich

$$\left(\frac{I}{i_E} \right)_{\psi_G = \pm \frac{\pi}{4}} = \frac{f_2}{\cos^2 2\vartheta_G}. \quad (14)$$

Für den Grenzfall der Windungsachsen ($\vartheta_G = \frac{\pi}{4}, n_1 = n_2, \kappa_1 = \kappa_2$) nehmen die Intensitäten in (13) und (14) die unbestimmten Formen $0 \cdot \infty$ bzw. $\frac{0}{0}$ an.

Die relative Intensität in den Normallagen zu der in den Diagonallagen ist nur von ϑ_G abhängig:

$$\frac{I_{0, \frac{\pi}{2}}}{I_{\pm \frac{\pi}{4}}} = \sin^2 2\vartheta_G. \quad (15)$$

Es ist interessant, daß man demnach aus Intensitätsmessungen sehr einfach die Elliptizität der gebrochenen Wellen bestimmen könnte. Allerdings wird sich in der Praxis eine solche Messung von ϑ_G wegen des fälschenden Streulichtes wohl schwerlich mit ausreichender Genauigkeit durchführen lassen.

Der subjektive Eindruck der Helligkeitsänderung beim Übergang von einer Normallage zu einer Diagonallage wird durch die Kontrastgröße gegeben:

$$\frac{I_{\pm \frac{\pi}{4}} - I_{0, \frac{\pi}{2}}}{I_{\pm \frac{\pi}{4}} + I_{0, \frac{\pi}{2}}} = \frac{\cos^2 2\vartheta_G}{1 + \sin^2 2\vartheta_G}. \quad (16)$$

Anschliffe mit linearen Polarisationszuständen ($\vartheta_G = 0$) zeigen also den stärksten, solche mit zirkularen Polarisationszuständen ($\vartheta_G = \frac{\pi}{4}$) bei Drehung des Objektisches gar keinen Kontrast der Helligkeiten.

Für die Diskussion der Anisotropieeffekte in ihrer Abhängigkeit von f_2 trennt man in (11) die beiden Faktoren:

$$\underbrace{(n_1 - n_2)^2 + (n_1 \kappa_1 - n_2 \kappa_2)^2}_{\text{Norm der komplexen Doppelbrechung}} \quad \text{und} \quad \frac{n_0^2}{\underbrace{\{(n_0 + n_1)^2 + n_1^2 \kappa_1^2\} \{(n_0 + n_2)^2 + n_2^2 \kappa_2^2\}}}_{\text{Einfluß der Lichtbrechung des Immersionsmediums.}}}$$

Für die Diskussion der Farbenercheinungen im weißen Licht schreibt man die rechte Seite von (12) als Summe:

$$\underbrace{f_2 \sin^2 2\psi_G}_{\text{mit dem Objektazimut veränderlich}} \quad + \quad \underbrace{f_2 \tan^2 2\vartheta_G}_{\text{vom Objektazimut unabhängig.}}$$

Darstellung der modifizierten Anisotropieeffekte

(l. c. B, 2, a, b).

Für den Polarisationszustand der einfallenden Welle muß jetzt der allgemeine Ansatz (2) benutzt werden. Die mathematischen Hilfsgrößen χ_E und Δ_E müssen vermittels (8) durch die physikalischen Parameter ψ_E und ϑ_E ausgedrückt werden. Die Abweichungen vom idealen Polari-

sationszustand sind, wie die Voruntersuchung ergeben hat, in der einfallenden Welle stets klein. Wir können daher schreiben:

$$\begin{aligned}\psi_E &= \frac{\pi}{2} + d\psi_E \\ \vartheta_E &= d\vartheta_E\end{aligned}\quad (17)$$

wo $d\psi_E$ und $d\vartheta_E$ kleine Winkel sind. Deshalb ist auch $d\chi_E$ in

$$\chi_E = \frac{\pi}{2} + d\chi_E \quad (18)$$

ein kleiner Winkel. Mit (17) und (18) erhält man aus (8):

$$\cos \Delta_E = \frac{d\psi_E}{d\chi_E}; \quad \operatorname{tg} \Delta_E = - \frac{d\vartheta_E}{d\psi_E},$$

mithin:

$$\sin \Delta_E = - \frac{d\vartheta_E}{d\chi_E}$$

und

$$\cos^2 \Delta_E + \sin^2 \Delta_E = 1 = \frac{(d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2}{(d\chi_E)^2}$$

Es wird also

$$d\chi_E = \sqrt{(d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2}. \quad (19)$$

Mit Hilfe dieser Relation nimmt der Ansatz (2) für die einfallende Welle die in den Fehlern $d\psi_E$ und $d\vartheta_E$ explizite Form an:

$$\begin{aligned}E'_p &= -E \sqrt{(d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2} \\ E'_s &= E \frac{(d\psi_E - i d\vartheta_E)}{\sqrt{(d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2}}\end{aligned}\quad (20)$$

In der Nachbarschaft einer Normallage wird

$$\psi_{G_1} = d\psi_G \text{ bzw. } \psi_{G_1} = \frac{\pi}{2} + d\psi_G \quad (21)$$

je nachdem, ob das Polarisationsazimut der schnelleren der gebrochenen Wellen nahezu parallel oder nahezu senkrecht zu A liegt. Da die Deutlichkeit der Anisotropieeffekte mit wachsendem ϑ_G abnimmt, können wir uns in diesem Abschnitt auf die Voraussetzung $\vartheta_G = 0$ beschränken. Man erhält dann aus (9):

$$\operatorname{tg} \delta' = \frac{\sin 2\psi}{1 + \cos 2\psi} = \operatorname{tg} \psi, \quad (22)$$

d. h.

$$\delta' = \psi$$

und damit unter Berücksichtigung von (21) für die in (1) vorkommenden trigonometrischen Funktionen:

$$\begin{aligned} \sin^2 \delta'_1 &= (d\psi_G)^2 & \text{bzw.} & \quad \sin^2 \delta'_1 = 1 - (d\psi_G)^2 \\ \cos^2 \delta'_1 &= 1 - (d\psi_G)^2 & \cos^2 \delta'_1 &= (d\psi_G)^2 \\ \sin 2\delta'_1 &= 2d\psi_G & \sin 2\delta'_1 &= -2d\psi_G \end{aligned}$$

Hiermit und unter Benutzung von (20) wird dann die vom Analysator durchgelassene Komponente entsprechend (1):

$$\begin{aligned} \frac{R_p}{E} &= \frac{1 - \frac{n_0}{n_h}}{1 + \frac{n_0}{n_h}} \sqrt{(d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2} \\ &\mp 2d\psi_G \frac{\frac{n_0}{n_2} - \frac{n_0}{n_1}}{\left(1 + \frac{n_0}{n_2}\right) \left(1 + \frac{n_0}{n_1}\right)} \left\{ d\psi_G \sqrt{(d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2} + \frac{d\psi_E - i d\vartheta_E}{\sqrt{(d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2}} \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

Im ersten Term ist für h der Index $_1$ bzw. $_2$ einzusetzen, je nachdem ob das Polarisationsazimut der schnelleren oder der langsameren der gebrochenen Wellen nahezu parallel zu A liegt; im zweiten Term gilt das obere Vorzeichen, wenn im ersten Term $h = 1$, das untere Vorzeichen, wenn im ersten Term $h = 2$ gesetzt wird. Da $d\psi_G$, $d\psi_E$ und $d\vartheta_E$ sämtlich Winkel kleiner Bogenlängen sind, kann unbedenklich der erste Summand in der Klammer des zweiten Terms gegen den zweiten Summanden vernachlässigt werden. Für die Norm von (23) ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \left(\frac{I}{i_E} \right)_{\psi_{G,1,2} \neq 0} &= f_0 \{ (d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2 \} + 4 f_2 (d\psi_G)^2 \\ &\quad - 4 d\psi_G \{ (f_3 \pm f_4) d\psi_E \pm (f_4 + f_5) d\vartheta_E \}. \end{aligned} \quad (24)$$

Der Index $\psi_{G,1,2} \neq 0$ auf der linken Seite soll bedeuten: »für $\psi_{G,1}$ bzw. $\psi_{G,2}$ wenig von 0 verschieden.« Die oberen Vorzeichen in (24) gelten für $\psi_{G,1} \neq 0$, die unteren für $\psi_{G,2} \neq 0$. Die Koeffizienten f haben folgende Bedeutung:

$$\begin{aligned} f_0 &= \frac{(n_h - n_0)^2 + n_h^2 \kappa_h^2}{(n_h + n_0)^2 + n_h^2 \kappa_h^2}; \quad h = 1, 2 \\ f_1 &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{(n_2 - n_0)^2 + n_2^2 \kappa_2^2}{(n_2 + n_0)^2 + n_2^2 \kappa_2^2} + \frac{(n_1 - n_0)^2 + n_1^2 \kappa_1^2}{(n_1 + n_0)^2 + n_1^2 \kappa_1^2} \right\} \\ f_2 &= n_0^2 \frac{(n_2 - n_1)^2 + (n_2 \kappa_2 - n_1 \kappa_1)^2}{\{ (n_2 + n_0)^2 + n_2^2 \kappa_2^2 \} \{ (n_1 + n_0)^2 + n_1^2 \kappa_1^2 \}} \\ f_3 &= n_0 \left\{ \frac{n_2}{(n_2 + n_0)^2 + n_2^2 \kappa_2^2} - \frac{n_1}{(n_1 + n_0)^2 + n_1^2 \kappa_1^2} \right\} \\ f_4 &= n_0 \left\{ \frac{n_2 \kappa_2}{(n_2 + n_0)^2 + n_2^2 \kappa_2^2} - \frac{n_1 \kappa_1}{(n_1 + n_0)^2 + n_1^2 \kappa_1^2} \right\} \\ f_5 &= 2n_0^2 \frac{(n_2 + n_0) n_1 \kappa_1 - (n_1 + n_0) n_2 \kappa_2}{\{ (n_2 + n_0)^2 + n_2^2 \kappa_2^2 \} \{ (n_1 + n_0)^2 + n_1^2 \kappa_1^2 \}} \end{aligned} \quad (25)$$

Wie man sieht, ist f_0 identisch mit den uniradiellen Reflexionen \mathfrak{R}_λ . Es ist zu setzen $h = 1$ für $\psi_{G_1} \neq 0$ und $h = 2$ für $\psi_{G_2} \neq 0$. f_1 ist identisch mit dem Reflexionsvermögen $\frac{1}{2} (\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2)$. Es kommt zwar nicht in (24) vor, ist aber mit Rücksicht auf die späteren Entwicklungen schon hier hinzugefügt. f_2 gibt das Maximum der reinen Anisotropieeffekte zwischen gekreuzten Nicols (vgl. (12) und (14)). f_3, f_4 und f_5 haben nicht so einfach zu charakterisierende Bedeutungen. Für durchsichtige Kristalle wird $f_4 = f_5 = 0$. Für isotrope Kristalle, für einachsige in Richtung der optischen Achse und für sog. zweiachsige in den Richtungen der vier Windungsachsen werden $f_2 = f_3 = f_4 = f_5 = 0$ und $f_0 = f_1$. Die Werte dieser sechs Koeffizienten sind für die l. c. ausgewählte Reihe von Kristallen in Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I.

Werte der Koeffizienten f bei Reflexion gegen Luft ($D = \text{Linie}$).

Kristall		$f_0 \ h=1,2$	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
Kalkspat	Optische Orientierung wie l. c.	+ 0,038 + 0,061	+ 0,050	+ 0,00068	— 0,0058	0	0
Eisenglanz		+ 0,240 + 0,271	+ 0,255	+ 0,00024	— 0,0076	+ 0,0036	— 0,0024
Antimon- glanz		+ 0,408 + 0,459	+ 0,433	+ 0,00054	— 0,0129	— 0,0109	+ 0,0029
hex. Magnesium		+ 0,786 + 0,732	+ 0,759	+ 0,00075	+ 0,0135	+ 0,0028	+ 0,0174
Rotnickelkies		+ 0,552 + 0,571	+ 0,562	+ 0,00057	— 0,0046	— 0,0178	+ 0,0005
hex. Zink		+ 0,840 + 0,784	+ 0,797	+ 0,00016	+ 0,0066	— 0,0122	+ 0,0029

Das Minimum der Helligkeit tritt nach (24) nicht in der genauen Normallage auf ($d\psi_G = 0$), sondern für ein davon abweichendes Azimut, nämlich:

$$d\psi_G = \frac{(f_2 \pm f_3) d\psi_E \pm (f_4 + f_5) d\vartheta_E}{2f_2}. \quad (26)$$

Die oberen Vorzeichen gelten wieder für $\psi_{G_1} \neq 0$, die unteren für $\psi_{G_2} \neq 0$. In Tab. II ist $d\psi_G$ gemäß (26) ausgewertet. Man sieht, daß schon bei kleinen Fehlern $d\psi_E$ und $d\vartheta_E$ die Auslöschungslagen stark gegen die Polarisationsrichtungen im Anschliff gedreht erscheinen. Im durchfallenden Licht wird bekanntlich bei einer Fehlorientierung der Nicols vom Betrage $d\sigma$ die Auslöschungslage für eine Halbwellenlängenplatte nur um $\frac{1}{2} d\sigma$ geändert; hier im Auflicht dagegen treten, mit stei-

gender Absorption des Minerals wachsend, Verlagerungen bis zu mehr als dem 20fachen je des Fehlers $d\psi_E$ und $d\vartheta_E$ auf. Wie aus der Tab. II ersichtlich, ist die Fälschung für zwei aufeinanderfolgende Auslöschungslagen bei Drehung des Objektisches entgegengesetzt gerichtet. Daraus folgt ein Verschlagen der Auslöschungsintervalle gegen 90° (l. c., Fig. 2b und c). Der Betrag dieses Verschlagens ist $\Delta\psi_G = |d\psi_{G_1}| + |d\psi_{G_2}|$ (l. c., Tab. IV), so daß die Auslöschungen wechselnd in Intervallen von $90^\circ - \Delta\psi_G$ und $90^\circ + \Delta\psi_G$ aufeinander folgen.

Tabelle II. Verlagerungen der Auslöschungslagen gegen die Polarisationsrichtungen im Anschliff ($D = \text{Linie}$).

Kristall		$d\psi_{G_1}$		$d\psi_{G_2}$	
Kalkspat	Optische	— 3,7 $d\psi_E$	+ 0,0 $d\vartheta_E$	+ 4,7 $d\psi_E$	— 0,0 $d\vartheta_E$
Eisenglanz	Orientierung	— 15,3 *	+ 2,5 *	+ 16,3 *	— 2,5 *
Antimonglanz		— 14,5 *	— 7,4 *	+ 12,5 *	+ 7,4 *
hex. Magnesium	wie in	— 8,5 *	+ 13,4 *	+ 9,5 *	— 13,4 *
Rotnickelkies	Tab. I	— 3,5 *	— 15,1 *	+ 4,5 *	+ 15,1 *
hex. Zink		— 20,1 *	— 29,1 *	+ 21,1 *	+ 29,1 *

In einer Diagonallage des Anschliffes ist

$$\psi_G = \pm \frac{\pi}{4}.$$

Damit folgt aus (22):

$$\begin{aligned}\sin^2 \delta'_1 &= 1/2 \\ \cos^2 \delta'_1 &= 1/2 \\ \sin^2 \delta'_1 &= \pm 1.\end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung von (20) erhält man dann aus (4):

$$\frac{R'_\nu}{E} = \frac{\left(1 - \frac{n_0}{n'_2} \cdot \frac{n_0}{n'_1}\right) \left\{ (d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2 \right\} \mp \left(\frac{n_0}{n'_2} - \frac{n_0}{n'_1} \right) (d\psi_E - i d\vartheta_E)}{\left(1 + \frac{n_0}{n'_2}\right) \left(1 + \frac{n_0}{n'_1}\right) \sqrt{(d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2}}. \quad (27)$$

Die Norm davon wird:

$$\left(\frac{I}{i_E} \right)_{\psi_{G_1} = \pm \frac{\pi}{4}} = (f_1 - f_2) \{ (d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2 \} + f_2 \mp 2 f_3 d\psi_E \mp 2 (f_4 + f_5) d\vartheta_E \quad (28)$$

Die oberen Vorzeichen gelten für die Diagonallage $\psi_{G_1} = +\frac{\pi}{4}$, die unteren für die Diagonallage $\psi_{G_1} = -\frac{\pi}{4}$. Die Spezialwerte $d\psi_E$ und $d\vartheta_E$, welche die Intensität in einer Diagonallage des Anschliffes zu einem Minimum machen, ergeben sich aus (28) zu

$$d\psi_E = \pm \frac{f_3}{f_1 - f_2}; \quad d\vartheta_E = \pm \frac{f_4 + f_5}{f_1 - f_2}. \quad (29)$$

Die oberen Vorzeichen beziehen sich wieder auf die Diagonallage $\psi_{G_1} = +\frac{\pi}{4}$, die unteren auf $\psi_{G_1} = -\frac{\pi}{4}$. Positive und negative Werte von $d\vartheta_E$ bedeuten verschiedenen Umlaufssinn der Polarisationsellipsen. Jeder der Spezialwerte in (29) liefert ein Teilminimum der Intensität in der Diagonallage des Anschliffes; beide mit zusammengehörigen Vorzeichen zusammenwirkend, erzeugen Auslöschung in der Diagonallage bei einfarbigem Licht (l. c., Tab. VI).

Drehung des Analysators

(l. c. B, 3).

Wird der Analysator um einen Betrag σ aus seiner Normalstellung herausgedreht, so ist im Ansatz (2) zu setzen:

$$\chi_E = \frac{\pi}{2} - \sigma$$

und für reine Anisotropieeffekte:

$$\Delta_E = 0.$$

Damit erhält man:

$$\begin{aligned} E'_p &= E \sin \sigma \\ E'_s &= E \cos \sigma. \end{aligned} \quad (30)$$

Um das Typische herauszugreifen, betrachten wir wieder nur den Fall, in dem $\vartheta_G = 0$ gesetzt werden kann. Dann gilt wieder (22). Wenn also der Anschliff in die Diagonallage zwischen gekreuzten Nicols gebracht wurde, so daß $\psi_{G_1} = \frac{\pi}{4}$ war, ist nach Drehung des Analysators um den Winkel σ :

$$\delta'_1 = \frac{\pi}{4} - \sigma. \quad (31)$$

Setzt man (30) und (31) in (1) ein und benutzt die Abkürzungen

$$\begin{aligned} \frac{n_0}{n_h} &= a_h + i b_h & h &= 1, 2 \\ \text{wo} & & & \\ a_h &= \frac{n_0}{n_h(1 + \kappa_h^2)}, & b_h &= a_h \kappa_h \end{aligned} \quad (32)$$

ist, so erhält man als Norm von (1):

$$\begin{aligned} & \{(a_2 - a_1) \cos \sigma + (1 - a_1 a_2 + b_1 b_2) \sin \sigma\}^2 \\ & + \{(b_2 - b_1) \cos \sigma - (b_1 a_2 + b_2 a_1) \sin \sigma\}^2 \\ \left(\frac{I}{iE}\right)_{\psi_{G_1} = \frac{\pi}{4}} &= \frac{\quad}{(1 + a_1 + a_2 + a_1 a_2 - b_1 b_2)^2 + (b_1 + b_2 + b_2 a_1 + b_1 a_2)^2} \end{aligned} \quad (33)$$

Die Werte a_h und b_h für die Reihe ausgewählter Kristalle bei Reflexion gegen Luft ($n_0 = 1$) sind in Tab. III zusammengestellt.

Tabelle III. Werte der Parameter a_h und b_h für $n_0 = 1$ ($D = \text{Linie}$).

Kristall		a_1	b_1	a_2	b_2
Kalkspat	Optische	0,673	0,000	0,603	0,000
Eisenglanz		0,343	0,038	0,316	0,043
Antimonglanz	Orientierung	0,221	0,041	0,192	0,024
hex. Magnesium	wie in	0,073	0,458	0,097	0,488
Rotnickelkies		0,157	0,250	0,146	0,219
hex. Zink	Tab. I	0,054	0,154	0,062	0,142

Für vollkommen durchsichtige Mineralien ($b_h = 0$) ergibt sich aus (33) für diejenige Analysatordrehung σ , welche im einfarbigen Licht die Intensität zu Null macht (also im weißen Licht Farbumschläge hervorruft):

$$\operatorname{tg} \sigma = - \frac{a_2 - a_1}{1 - a_1 a_2} = \frac{n_0 (n_2 - n_1)}{n_1 n_2 - n_0^2}. \quad (34)$$

Wenn die Kristalle stärker absorbieren, kann (33) durch Analysatordrehung im allgemeinen nur zu einem Minimum, aber nicht völlig zu Null gemacht werden. Die Intensitäts- bzw. Farbumschläge treten dann zu meist nicht so scharf in Erscheinung. Die zugehörige Analysatordrehung folgt aus (33) allgemein in Form folgender Beziehung:

$$\operatorname{tg}^2 \sigma - \operatorname{tg} \sigma \frac{(1 - a_1 a_2 + b_1 b_2)^2 + (b_1 a_2 - b_2 a_1)^2 - (a_2 - a_1)^2 - (b_2 - b_1)^2}{(a_2 - a_1) (1 - a_1 a_2 + b_1 b_2) - (b_2 - b_1) (b_1 a_2 - b_2 a_1)} = 1. \quad (35)$$

Es ist interessant zu bemerken, daß die nur für durchsichtige Kristalle streng gültige Formel (34) selbst noch im Falle starker Absorption, wie durch numerische Auswertungen zu belegen ist, nahezu dieselben Werte für σ ergibt wie die allgemeine Formel (35). Es werden also diese Effekte, auch quantitativ, im wesentlichen schon durch die Brechungsindizes allein erklärt.

Ist die Polarisation der einfallenden Welle von vornherein mit Fehlern $d\psi_E$ und $d\vartheta_E$ behaftet, so gehen die ursprünglichen Azimute ψ_E und ψ_G nach Drehung des Analysators um den Winkel σ in $\psi_E - \sigma$ bzw. $\psi_G - \sigma$ über.

Für die Nachbarschaft einer Normallage erhält man dann die Intensität aus (24), wenn man darin $d\psi_E$ durch $d\psi_E - d\sigma$ und $d\psi_G$ durch $d\psi_G - d\sigma$ ersetzt, nämlich

$$\begin{aligned} \left(\frac{I}{I_E} \right)_{\psi_{G,1} \neq 0} &= f_0 \{ (d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2 \} + 4 f_2 (d\psi_G)^2 \\ &\quad - 4 d\psi_E \{ (f_2 \pm f_3) d\psi_E \pm (f_4 + f_5) d\vartheta_E \} \\ &\quad - 2 d\sigma \{ [f_0 - 2(f_2 \pm f_3)] d\psi_E + 2(f_2 \mp f_3) d\psi_G \mp 2(f_4 + f_5) d\vartheta_E \} \\ &\quad + (d\sigma)^2 \{ f_0 \mp 4 f_3 \}. \end{aligned} \quad (36)$$

Hinsichtlich der zusammengehörigen Vorzeichen vergleiche die Ausführungen zu (24). Auch in (36) ist $d\psi_E$ die auf die Ausgangsstellung des Analysators bezogene Abweichung. Das Minimum der Intensität ergibt sich für die Analysatordrehung:

$$d\sigma = \frac{\{f_0 - 2(f_2 \pm f_3)\} d\psi_E + 2(f_2 \mp f_3) d\psi_G \mp 2(f_4 + f_5) d\vartheta_E}{f_0 \mp 4f_3}. \quad (37)$$

War schon vor der Analysatordrehung der Anschliff genau auf ein Minimum der Intensität eingestellt, also auf denjenigen Wert $d\psi_G$, der aus

$$\frac{\delta\left(\frac{I}{i_E}\right)}{\delta d\psi_G} (36) = 0 \text{ für } d\sigma = 0$$

folgt, und welcher Wert mit (26) identisch ist, so ergibt sich für die Analysatordrehung, welche eine weitere Verstärkung des Minimums erzeugt:

$$d\sigma = \frac{\{f_0 f_2 - (f_2 \pm f_3)^2\} d\psi_E \mp (f_4 + f_5) (f_2 \pm f_3) d\vartheta_E}{f_2 (f_0 \mp 4f_3)}. \quad (38)$$

Eine weitere Vertiefung des Minimums tritt also nur dann ein, wenn die Polarisation der einfallenden Welle mit Fehlern behaftet ist.

Für die Nachbarschaft einer Diagonallage erhält man die Intensität aus (28), wenn man dort $d\psi_E$ durch $d\psi_E - d\sigma$ ersetzt. Das ergibt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{I}{i_E}\right)_{\varphi_G = \pm \frac{\pi}{4}} &= (f_1 - f_2) \{(d\psi_E)^2 + (d\vartheta_E)^2\} + f_2 \\ &\mp 2\{f_3 d\psi_E + (f_4 + f_5) d\vartheta_E\} \\ &- 2d\sigma \{(f_1 - f_2) d\psi_E \mp f_3\} \\ &+ (d\sigma)^2 \{f_1 - f_2\} \end{aligned} \quad (39)$$

wobei wieder die zusammengehörigen Vorzeichen wie bei (28) erläutert zu beachten sind. Aus (39) erhält man für die Analysatordrehung, die ein Minimum der Intensität erzeugt:

$$d\sigma = d\psi_E \mp \frac{f_3}{f_1 - f_2}. \quad (40)$$

Für reine Anisotropieeffekte ($d\psi_E = 0$, $d\vartheta_E = 0$) wird also

$$d\sigma = \mp \frac{f_3}{f_1 - f_2}. \quad (41)$$

Dieser Drehungswinkel des Analysators muß also identisch sein mit der Lösung σ aus (35). Das ist in der Tat der Fall, wie die numerischen Auswertungen ergeben, wenigstens solange σ klein ist. Der Vergleich von (40) und (41) lehrt, daß bei modifizierten Anisotropieeffekten die charakteristische Analysatordrehung um den Betrag $d\psi_E$ gefälscht wird.

Eingegangen am 30. Juni 1934.

Röntgenographische Untersuchung der dispersen Strukturen verschiedener Graphitarten.

Von

W. S. Wesselowski und K. W. Wassiliew¹⁾.

(Mit 5 Textfiguren.)

I. Allgemeiner (theoretischer) Teil	157
Grundlagen einer Systematik der dispersen Körper	157
A. Einleitung	157
B. Elemente der dispersen Struktur	158
C. Parameter der dispersen Struktur I. Ordnung	158
1. Die Variablen, welche die Elemente charakterisieren	158
a) Die Zusammensetzung	158
b) Der Dispersitätsgrad	159
c) Die Gestalt der Kristallite	159
2. Die gegenseitigen Beziehungen der Elemente	159
a) Der Orientierungsgrad	159
b) Die Raumerfüllung	160
c) Die Bindungsart der Strukturelemente	160
3. Die Struktur als Ganzes	161
a) Batotropie	161
b) Chronotropie	161
II. Spezieller (experimenteller) Teil	161
Untersuchung von Graphitarten	161
A. Einleitung	161
1. Die Graphitkörper als Beispiel disperser Systeme	161
2. Die röntgenographische Untersuchung von Graphitkörpern	162
B. Klassifikation der Graphitkörper	163
1. Dichtkristalline Graphite	163
a) Faserige Textur	163
b) Achsial-radiale Struktur	164
c) Sphärolitische Struktur	166
d) Garbenartige Übergangsformen	166
e) Chaotische Struktur	166
2. Schuppenartige Graphite	166
a) Makrokristalline Graphite	167
b) Mikrokristalline Graphite	168
c) Geschichtet-kristalline Graphite	168

1) Aus dem russischen Manuskript übersetzt von E. Kronmann, Moskau.

3. Krypto-kristalline (amorphe) Graphite	168
a) Dichte krypto-kristalline Graphite	168
b) Arme krypto-kristalline Graphite	169
4. Mineralische Graphitkohlen	169
a) Graphitische Anthrazite	169
b) Gemeine Anthrazite	170
c) Anthraxolite (Schungite)	170
5. Koks	170
a) Afroide (schaumartige Koks)	171
b) Dermoide	172
6. Glanzkohlen	172
7. Ruße	172
8. Rußartige Kohlen	173
Zusammenfassung	173
Literatur	174

I. Allgemeiner (theoretischer) Teil.

Grundlagen einer Systematik der dispersen Körper.

A. Einleitung.

Unter dem Begriff Struktur wird die Gesamtheit der den Aufbau des Körpers aus einzelnen, gegeneinander abgegrenzten Teilen charakterisierenden Merkmale (Parameter) zusammengefaßt. Diese Teile werden Strukturelemente genannt.

Eine derartige Aufteilung der physikalischen Körper in räumliche Elemente stellt einen besonderen Fall einer der allgemeinsten Abstraktionen, und zwar derjenigen der Diskontinuität der uns umgebenden Welt dar. In der allgemeinsten Form wird die Diskontinuität als »sprungweise« Änderung irgendeines physikalisch-chemischen Parameters bezeichnet. Das räumliche Gebiet der Parameteränderungen wird von uns als Grenze der Strukturelemente aufgefaßt.

Die Diskontinuitäten können von verschiedener Ordnung sein. Wo. Ostwald (1932, 18)¹⁾ teilt sie in zwei Gruppen ein: 1. diskrete Diskontinuitäten, atomar-molekularer Ordnung und 2. grobe Diskontinuitäten.

Wir benutzen im folgenden den Ausdruck disperse Struktur zur Bezeichnung einer Assoziation von Elementen des groben Diskontinuums, d. h. derjenigen Elemente, deren Grenzschichten nicht weniger stark (dick) sind als die Phasengrenzen.

Der Sinn der Untersuchung von dispersen Strukturen (Topologie der Körper) besteht darin, daß diese, mit den molekularen (diskreten) Strukturen zugleich die Eigenschaften der Körper bestimmen. Infolgedessen ist die noch so tiefe Erkenntnis der molekularen Eigenschaften für das Verständnis von aus sehr zahlreichen Molekeln bestehenden Körpern nicht ausreichend.

Als erster hat R. Zsigmondy der dispersen Struktur eine wesentliche Bedeutung beigemessen. V. Kohlschütter hat die dispersen Strukturen vom Standpunkte ihrer Bildung bei heterogenen chemischen Reaktionen in Angriff genommen. Die ersten Versuche einer theoretischen Systematisierung der dispersen Strukturen verdankt man aber Wo. Ostwald und K. Weißenberg (6).

1) Die eingeklammerten ein- und zweistelligen Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schlusse der Abhandlung.

Die Wissenschaft in ihrem heutigen Zustande ist aber nicht imstande, eindeutig die dispersen Strukturen zu bestimmen und in den meisten Fällen kann sie auch nicht die Beziehungen zwischen diesen und ihren Eigenschaften angeben. Dies ist wohl kaum darauf zurückzuführen, daß auf diesem Gebiet wenig geforscht wurde; viel entscheidender ist wohl der Umstand, daß es in bezug auf diese Probleme keine festen prinzipiellen Gesichtspunkte gibt, und daß es sogar an einer allgemeinen Systematik der dispersen Strukturen mangelt.

B. Elemente der dispersen Struktur.

Da eine disperse Struktur sehr kompliziert sein kann, so ist es erforderlich, deren mehrere Ordnungen zu unterscheiden. Als Unterscheidungsmerkmale der Strukturordnungen gelten die Strukturelemente:

I. Ordnung = kristalliner Aufbau; hier bilden die Kristallite (im Sinne von G. Tammann) die Strukturelemente.

Die Kristallite können nicht nur direkterweise, sondern auch zu Aggregaten zusammengehäuft, den Körper zusammensetzen. In einem solchen Falle wird die Strukturschilderung unvollständig sein, wenn sie sich nur auf die Beschreibung der Kristallite und ihrer gegenseitigen Beziehungen beschränkt. Es müssen auch die Aggregate und ihr Verhalten zueinander geschildert werden. Dies ist aber schon die

II. Ordnung = Aufbau aus kristallinen Aggregaten; Strukturelemente dieser Ordnung bilden Kristallitenaggregate; sie entsprechen demjenigen, was V. Kolschütter (1926, 8 u. 9) Somatoide nannte und die Kolloidwissenschaft als Mizellen bezeichnet.

Die kristallinen Aggregate können, indem sie die Struktur noch komplizierter gestalten, sich weiterhin zu regelmäßigen Gebilden fügen, es entsteht alsdann ein Gebilde

III. Ordnung = Textur, d. h. relativ grobe Struktur, deren Elemente beträchtliche Teile des Körpers bilden.

Diese Strukturordnungen sind als die wichtigsten zu betrachten; es wird keineswegs behauptet, daß sie alle in einem jeden Körper vorhanden sein müssen, wogegen aber zuweilen noch kompliziertere Strukturen mit einer größeren Zahl von Ordnungen vorkommen.

Die Strukturen erster Ordnung bilden den Untersuchungsgegenstand der Petrographie und der Metallkunde, und seit der Veröffentlichung der Arbeiten von Debye und Scherrer (1917—1922) auch der Kolloidwissenschaft. An Hand von diesen Gebieten entnommenen Beispielen ist es infolgedessen am bequemsten, allgemeine Prinzipien der Beschreibung disperser Strukturen zu veranschaulichen.

C. Parameter der dispersen Struktur 1. Ordnung.

Eine Beschreibung jeder Struktur beruht auf der Berücksichtigung ihrer Variablen (Parameter). Diese Variablen gehören in verschiedene Gruppen; zu einer ersten gehört die Charakteristik der Strukturelemente, zu einer zweiten das gegenseitige Verhalten der Elemente.

1. Die die Elemente charakterisierenden Variablen.

a) Die Zusammensetzung der Kristallite, d. h. ihre kristallchemische Struktur. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Kristallite im allgemeinen Falle keine Phasen darstellen, d. h. keine Stoffgebiete in deren sämtlichen Punkten die physikalisch-

chemischen Parameter von gleichem Wert sind (Kontinuum). Beispielsweise kann sich die Zusammensetzung in Richtung vom Zentrum zur Peripherie ändern, falls während der Kristallisation die Zusammensetzung des Kristallisationsmediums sich änderte.

b) Der Dispersitätsgrad, d. h. die Größe der Kristallite. Quantitativ kann sie je nach der Untersuchungsmethode und nach der Einstellung der Beschreibung verschieden ausgedrückt werden:

a) Mittlere Dimensionen der Kristallite (lineare Dimensionen, Volumen, Gewicht usw.).

β) Spezifische Oberfläche, d. h. das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen. Da verschiedene Grenzen der Kristallite nicht die gleichen Eigenschaften aufweisen, so muß ihre Addition auch jeweils getrennt erfolgen.

$$\frac{S_1}{v} + \frac{S_2}{v} + \dots = \frac{S_t}{v}.$$

Ein derartiger Ausdruck des Dispersitätsgrades wurde von Wo. Ostwald vorgeschlagen. Von besonderer Bedeutung ist er für die energetische Beschreibung von dispersen Systemen, da ja auf diese Art die Verteilung der Oberflächenenergie ausgedrückt werden kann:

$$\frac{S_1\sigma_1}{v} + \frac{S_2\sigma_2}{v} + \dots = \frac{S_t\sigma_t}{v}.$$

γ) Granulometrische Zusammensetzung. Sie wird als Funktion der Verteilung von Kristalliten ihrer Größe nach angegeben:

$$dN = f(r)dr,$$

worin dN die Menge der Kristallite der Größe von r bis $r + dr$ bezeichnet. Offenbar bezeichnet der Bruch $\frac{f(r)dr \cdot 100}{N}$ das in Prozenten ausgedrückte Verhältnis der Zahl der Kristallite der Fraktion r bis $r + dr$ zur Gesamtzahl der Kristallite (N).

Eine derartige Beschreibung ist seither für Pulver und Suspensionen üblich.

c) Die Gestalt (Habitus) der Kristallite. Sie wird durch die Angabe der (absoluten oder relativen) Dimensionen der Kristallite in drei in bezug auf das Kristallgitter, oder unabhängig von demselben gewählten Richtungen bestimmt.

Einen besonderen Fall bilden Strukturelemente, deren lineare Dimensionen in einer oder in zwei Richtungen sehr klein sind, d. h. stark anisometrische Kristallite (Lamellen und Fäden). Für diesen Fall gibt Wo. Ostwald (1931, 18) eine ausführliche Klassifikation der Formen an, indem er sie mit dem Begriff diffomer Körper zur Unterscheidung von granularen Körpern, deren Dimensionen in allen drei Richtungen von der gleichen Größenordnung sind, zusammenfaßt.

2. Die Variabeln, welche die gegenseitigen Beziehungen der Elemente charakterisieren.

a) Der Orientierungsgrad der Kristallite. Dieser Parameter bildet ein Maß des geordneten Zustandes in der Orientierung der Kristallite. Von besonderer Bedeutung ist er für stark anisometrische Kristallite, die schon unter dem Einfluß von ganz unbedeutenden Kräften aus dem chaotischen Zustande in eine bevorzugte Orientierung übergehen. In bezug auf irgendeine Eigenschaft isotrope Kristallite können zuweilen einen in bezug auf dieselbe Eigenschaft anisotropen Körper bilden. Es

entsteht auf diese Art eine disperse Anisotropie (statistische Anisotropie nach K. Weißenberg, 1922, 6).

Für lamellare Kristallite ist es von Vorteil, die Abweichungen der Normalen zu ihren Flächen von irgendeiner beliebig gewählten Richtung des Körpers festzusetzen; für faserige Kristallite dagegen die Abweichungen ihrer Achsen.

Die quantitative Beschreibung des Orientierungsgrades ist durch die Verteilungsfunktion $dN = f(\varphi)d\varphi$ gegeben, worin dN die Zahl der Kristallite bezeichnet, die von der gewählten Richtung im Bereiche des Winkels von φ bis $\varphi + d\varphi$ abweichen.

b) Die Raumerfüllung. Wenn ein Körper in bezug auf irgendein Element seiner Struktur betrachtet wird, so ist der Raumerfüllungsgrad durch dieses Element eine ganz wesentliche Variable. Dieser Begriff ähnelt stark demjenigen der Lösungskonzentration, mit dem Unterschied aber, daß für die Charakteristik von dispersen Strukturen oftmals nicht nur der Gesamtumfang der Zwischenräume zwischen den Kristalliten (der Poren), sondern auch deren Klassifikation der Größe nach von Bedeutung ist. Auch dieser Variablen kann das Aussehen einer Verteilungsfunktion gegeben werden.

So können beispielsweise »leere« Poren, die von unserem Standpunkte aus auch als Strukturelemente betrachtet werden, aus praktischen Gründen folgendermaßen eingeteilt werden:

a) Krypto-Poren — entweder geschlossene oder derart enge Poren, daß die Molekeln der pyknometrischen Flüssigkeit oder des sorbierten Dampfes in diese nicht eindringen können. Ihr Raum wird als Differenz zwischen dem spezifischen Volumen der Kristallitensubstanz und dem durch Untertauchen in einer Flüssigkeit bestimmten »wahren« spezifischen Volumen des Körpers berechnet.

β) Ultra-Poren, deren Breite (in der kleinsten Dimension) 5—500 Å betragen kann, bedingen die Sorptionskapazität der hochdispersen Körper in bezug auf Dämpfe. Ihre Verteilung nach deren Größe wird nach der bekannten Formel von Anderson aus den Messungen des Sorptionsvolumens bei verschiedenen Dampfspannungen berechnet.

γ) Makro-Poren. Sie nehmen den ganzen sonstigen »leeren« Raum des Körpers ein.

c) Bindungsart der Strukturelemente. Diese Variable ist quantitativ sehr schwer auszudrücken. Es werden die nachstehenden Bindungstypen vorausgesetzt.

a) Gänzlicher Mangel einer Bindung — bei gänzlich stabilisierten Solen, Niederschlägen und Pulvern, d. h. bei Körpern, unter deren Strukturelementen keine merklichen Kohäsionskräfte zu beobachten sind.

β) Elastisch gebundene Strukturen. Die Strukturelemente halten aneinander infolge von Kräften, die aber keine starre Verbindung herbeiführen können. Sie folgen mit Leichtigkeit den deformierenden Kräften, können Plastizität oder große Elastizität aufweisen. Eine derartige Struktur ist koagulierenden Solen, zahlreichen Niederschlägen, Pulvern, Gallerten und ähnlichen elastischen Gelen eigen.

γ) Starr gebundene Strukturen, deren Eigentümlichkeit eine bestimmte Sprödigkeit ist; unter den Einwirkungen von Kräften werden sie kaum deformiert; wenn die Spannungen die Festigkeitsgrenze erreichen, tritt Zerkleinerung ein und die Struktur wird durch Bruch irreversibel zerstört. Dieser Bindungstypus ist unter den starren Gelen, Zementen u. a. zu finden.

3. Die Parameter, welche die Struktur als Ganzes charakterisieren.

a) Batotropie — gesetzmäßige räumliche Änderung der Struktur. Derartige Strukturen kommen bei Systemen mit hypsometrischer Verteilung der Elemente, bei Niederschlägen, bei kristallinen Wachstumsaggregaten und ähnlichen vor. Einen besonderen Fall bilden die Grenzschichten zwischen Elementen der Strukturen zweiter Ordnung (und höherer Ordnungen). Vom Standpunkte der ersten Ordnung sind sie als batotrope Gebiete zu betrachten.

b) Chronotropie — zeitliche Änderung der Struktur, unter den im System herrschenden unveränderlichen Bedingungen (Alterung).

II. Spezieller (experimenteller) Teil.

Untersuchung von Graphitarten.

A. Einleitung.

1. Die Graphitkörper als Beispiel disperser Systeme.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an einen Zyklus von physikalisch-chemischen und theoretisch-technologischen Untersuchungen an, deren allgemeiner Zweck es ist, den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der mineralischen Körper und ihrer dispersen Struktur aufzuklären.

Als Beispiel haben wir die Graphitkörper gewählt, bei denen unabhängig von der Zusammensetzung eine außerordentliche Mannigfaltigkeit von Eigenschaften vorzufinden ist. Dieser Eigentümlichkeit zufolge wurde seither angenommen, daß sie aus verschiedenen Substanzen — Kohlenstoffmodifikationen — bestehen. Dieser Gesichtspunkt entstand in der Zeit der Entwicklung chemischer Wissenschaften und ist natürlich mit der Umdeutung der Kriterien chemischer Struktur verknüpft. Gegenwärtig tritt die Bedeutung der dispersen Struktur und ihr Zusammenhang mit den Körpereigenschaften immer mehr in den Vordergrund. Dem modernen Standpunkte nach bestehen sämtliche Graphitkörper aus im wesentlichen der gleichen Graphitsubstanz; andere Stoffe beteiligen sich am Aufbau der Graphitkörper als Beimischungen, d. h. als nicht charakteristische Bestandteile und sind von nur untergeordnetem Einfluß auf ihre Eigenschaften, wenn sie die disperse Struktur nicht wesentlich ändern.

Die vorliegende Arbeit stellt den Versuch einer systematischen Beschreibung von Graphitkörpern vom Standpunkte der dargelegten Systematik disperser Strukturen dar. Es wurden hierfür nicht nur die eigens gewonnenen röntgenographischen Daten, sondern auch das im Laufe jahrelanger Arbeit gesammelte Material über die technisch bedeutungsvollen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Graphite nutzbar gemacht.

Genese, Struktur und Eigenschaften.

Die gewonnenen experimentellen Daten veranlaßten uns, die Klassifikation der graphitischen Körper wesentlich zu ergänzen. Diese Ergebnisse werden infolgedessen parallel dem von uns vor längerer Zeit vorgeschlagenen, noch nicht veröffentlichten Klassifikationssystem geschildert, dessen wichtigstes Merkmal die genetischen Bedingungen bilden. Da die Genese aber weitgehend die Struktur bedingt, so steht diese Klassifikation der strukturellen sehr nahe, in der als Grundeigenschaft der Dispersitätsgrad und als Nebenmerkmal die Orientierung der Kristalle und die Textur gewählt wurden.

Es ist zu betonen, daß die Systematik der graphitischen Körper nicht vollkommen ist und keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann. Ihre Entwicklung haben unter den neueren Arbeiten insbesondere diejenigen von U. Hofmann (II, 15, 19, 20, 21) gefördert. Die Terminologie der natürlichen Graphite wurde der Gesteinslehre, diejenige der Kohlen dagegen der Industrie entnommen.

2. Röntgenographische Untersuchung der Strukturen

I. Ordnung von Graphitkörpern.

Im Laufe der verflossenen 15 Jahre sind zahlreiche Arbeiten erschienen, in denen die röntgenographische Untersuchungsmethode für die Untersuchung des kristallinen Aufbaus hochdisperser Körper nutzbar gemacht wurde. Die Reihe dieser Arbeiten beginnt mit denjenigen von Debye und Scherrer (1917, 3) über die Methode der Röntgenographie von Pulvern. Die nachfolgende Anwendung dieser Methode schuf eine neue Epoche in der Kolloidwissenschaft (10).

Die Methode von Debye-Scherrer ermöglicht es, die mittleren linearen Dimensionen der Kristallite in verschiedenen Richtungen zu bestimmen, falls diese Dimensionen von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-7} cm sind. Sie beruht darauf, daß die Zahl und Breite der kristallographischen Flächen mit gemeinsamem Index gesetzmäßig mit der Breite des Interferenzstreifens verknüpft ist, den sie auf dem Debyeogramm ergibt.

Offenbar kann diese Methode eine Vorstellung über den Habitus der Kristallite geben, wenn die Breiten der den verschiedenen Flächen zugehörigen Streifen gemessen werden.

Eine chaotische Lagerung der Kristalle im Objekt wird durch die gleiche Schwärzung der Debyeringe auf ihrem ganzen Umfange kenntlich. Wenn die Kristalle aber eine bevorzugte Orientierung aufweisen, so wird die Gleichmäßigkeit der Schwärzung der Debyeringe gestört. Diese Erscheinung wurde von Polanyi (1921, 4, 5, 8) für die Untersuchung faseriger Körper nutzbar gemacht. Später wurde die Röntgenographie von Dispersoiden von Laue (1926) (12) und Brill (1930) (17) wesentlich entwickelt.

Entsprechend einer zunehmenden Regelung der Kristallite treten in den Debyeringen immer stärkere Intensitätsmaxima auf, während die Zwischenräume verblässen. Bei vollkommener Orientierung der Kristalle in gleiche Lagen

verwandeln sich die Ringe in eine Reihe von Flecken — das Debyeogramm verwandelt sich in ein monochromatisches Lauediagramm. Ein derartiger polykristalliner Körper unterscheidet sich röntgenographisch nicht von einem Monokristall. Es ist infolgedessen sehr wohl möglich, daß zahlreiche als Monokristalle beschriebene Körper in der Tat Aggregate einheitlich orientierter Kristalle darstellen.

Demnach kann die Röntgenographie eine vollkommene Methode der Untersuchung von dispersen Strukturen erster Ordnung bilden.

Die Aufnahmebedingungen der Röntgenogramme.

Die Aufnahmen wurden mit Hilfe einer Strichfokusröhre mit Molybdän-Antikathode und einer Laue-Kammer (System K. W. Wassiliew) (26) bei 65—70 kV Spannung aufgenommen; die Entfernung zwischen Objekt- und Photoebene betrug 4 cm, die Expositionsdauer war 10 Stunden; ein Verstärkungsschirm wurde nicht verwendet.

Pulverige Objekte wurden in die Bohrung einer 0,2 cm starken Glasplatte gefüllt und nicht zugedeckt.

Insgesamt wurden etwa 100 Aufnahmen gemacht, von denen nur die interessantesten hier schematisch abgebildet werden. Die Unvollkommenheit des verwendeten photographischen Materials hinderte uns, die Aufnahmen der hochdispersen Objekte wiederzugeben; wir beschränken uns infolgedessen auf deren Beschreibung und die Angabe der endgültigen Ergebnisse.

B. Klassifikation der graphitischen Körper.

I. Dicht-kristalline Graphite: Unter diesem Namen wird in der Gesteinslehre eine aus mit unbewaffnetem Auge oder unter dem Mikroskop erkennbaren Kristalliten zusammengesetzte Abart bezeichnet; fremdartige Mineralien liegen als Einschlüsse vor.

Das Kristallitengefüge dieser Graphite ist zumeist strahlig, was durch ihre Bildungsweise — an irgendeiner Phasengrenzfläche beginnendes Wachstum — bedingt ist. Seltener sind geschichtet-kristalline und chaotische Strukturen zu finden.

Der strahlenartige Aufbau der Kristallite kann je nach den Bildungsbedingungen verschiedenartige Gestalten annehmen, von denen die faserige, axiale und sphärolitische typisch sind und die mannigfaltigen garbenartigen Bildungen als Übergangsformen zu betrachten sind.

a) Die faserige Textur entsteht vornehmlich bei pneumatolytischer Bildung des Graphits, d. h. bei raschem Niederschlag aus der in Bewegung befindlichen Gasphase. Die Wachstumsbasis bildet in diesem Falle irgendeine Fläche.

Graphite dieser Textur weisen gewöhnlich gangartiges Vorkommen auf.

Typische Vertreter derselben sind: der nadelartige Graphit von Ceylon und der holzartige von Botogol (Ssajan-Geb.).

Unsere Röntgenogramme haben gezeigt, daß für die Graphite faseriger Textur die Orientierung der Kristalle nur in einer Richtung charakteristisch ist, und zwar liegen die *c*-Achsen der Kristalle sämtlich in einer zur Faserachse senkrechten Ebene, aber unter beliebigen Winkeln gegeneinander orientiert.

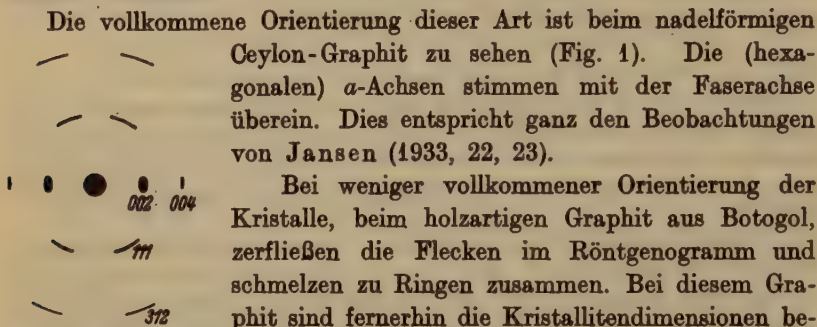


Fig. 1. Nadelartiger Ceylon-Graphit. Aufgenommen normal zur Faserachse.

Die vollkommene Orientierung dieser Art ist beim nadelförmigen Ceylon-Graphit zu sehen (Fig. 1). Die (hexagonalen) *a*-Achsen stimmen mit der Faserachse überein. Dies entspricht ganz den Beobachtungen von Jansen (1933, 22, 23).

Bei weniger vollkommener Orientierung der Kristalle, beim holzartigen Graphit aus Botogol, zerfließen die Flecken im Röntgenogramm und schmelzen zu Ringen zusammen. Bei diesem Graphit sind fernerhin die Kristallitendimensionen bedeutend kleiner, als beim ceylonschen, und zwar betragen sie 10^{-4} bis 10^{-5} cm.

Faserige Orientierung der Kristalle ist auch bei manchen künstlichen Graphiten zu beobachten, beispielsweise bei dem nach Schützenberger (1890, 1) durch Zersetzung von Cyan an Kryolith gewonnenem faserigen Graphit, bei den in den Koksöfen vorkommenden faserigen Bildungen (25) und bei den Graphitfäden (Pirani und Fehse 1923, 7, Nishiyama 1931, 16).

b) Axial-radiale Struktur wurde von uns nur bei zylindrischen Somatoiden aus dem Botogolschen Erze beobachtet. Diese Somatoide kommen als in die Hauptmasse der anscheinend chaotisch gelagerten Kristallite eingebettete Körper vor. Dem Äußeren nach können unter ihnen drei Typen unterschieden werden:

- a) fadenförmige Gebilde mit abgerundeten Enden,
- β) kürzere und stärkere Zylinder, bei denen eine Ende abgerundet und das andere kopfartig aufgequollen ist, und
- γ) große tropfenartige Gebilde verschiedener Größe.

Sie alle besitzen eine aus tangential zur Somatoidoberfläche gerichteten Graphitschuppen bestehende »Oberhaut«, was ihre leichte Trennung von der umgebenden Kristallitenmasse bedingt. Ihr Inneres besteht aus radial gelagerten großen Graphitkristallen. Wie aus den Röntgenogrammen zu sehen ist, sind diese Kristallite sehr vollkommen mit ihrer Basis parallel zur Zylinderachse orientiert. Dank der bedeutenden Entwicklung in Richtung des Somatoidradius ist ihnen hier aber kein faseriger Charakter eigen. Dieser Unterschied wird zweifellos durch die Wachs-

tumsrichtung der Kristallite bedingt: in den faserigen Graphiten stimmt die Wachstumsrichtung mit der Faserachse überein, in den Zylindern hingegen verlief das Wachstum zentripetal unter einem bestimmten Winkel zur Faserachse.

Infolge Ablagerung von Kristalliten in koaxialen zylindrischen Schichten wird die Struktur noch komplizierter. Dies ist ein Beweis eines diskontinuierlichen Wachstums.

Diese Somatoide sind von großem Interesse für die Klärung der Genesis des Botogoler Vorkommens, da ja einerseits die Bildung derartiger Körper nur auf dem Wege der Kristallisation aus der flüssigen Phase bekannt ist, andererseits aber erinnert ihre Anhäufung im Erze an sog. »Friedhöfe« organischer Rückstände.

Die ungewöhnliche Gestalt der geschilderten Bildungen und ihre große Ähnlichkeit mit biologischen Formen bringen die Annahme über ihre biologische Herkunft nahe. Dieses Problem muß aber den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden, die sich über die Grenzen unserer Kompetenz hinaus erstreckt.

Unter Zugrundelegung der Bildungsweise der Somatoide aus der flüssigen Phase kann ihre Gestalt mit Leichtigkeit erklärt werden. Die Anhäufungen der Somatoide sammelten sich in den Salbändern der Graphitstöcke an, mußten sich also im letzten Stadium der Graphitausscheidung gebildet haben. Wenn man annimmt, daß die Lagerstätte durch Assimilation eines kohlenstoffreichen Gesteins durch das Magma und nachfolgendes Auftauchen des Graphits auf der Oberfläche des magmatischen Reservoirs entstanden ist, so kann man sich leicht vorstellen, daß der Hauptmenge des flüssigen Kohlenstoffes einzelne Tropfen und Schlieren gefolgt sind, die unterwegs erstarrten.

Ähnliche Erscheinungen werden häufig bei Flüssigkeiten beobachtet, deren Viskosität im weiten Maße von der Temperatur abhängt. Beispielsweise strömen beim Schmelzen von Pech unter Wasser flüssige Tropfen des ersteren an die Oberfläche, indem sie fadenförmige Schwänze hinter sich ziehen. Wenn das Wasser nicht ausreichend warm geworden ist, so erstarren die Tropfen während des Aufsteigens.

Die Schwierigkeiten dieser Theorie hängen mit der hohen Schmelztemperatur des Graphits (3850°K.) zusammen. In unserem Falle kann sie aber infolge Lösung von Carbiden und infolge hohen Druckes stark erniedrigt gewesen sein. (Die Druckerhöhung muß die Schmelztemperatur stark herabsetzen, da die Dichte des Graphits bedeutend kleiner als diejenige des flüssigen Kohlenstoffes ist.)

Graphittropfen können beim Erhitzen eines Gemisches von Kohlen mit mineralischen Stoffen im elektrischen Ofen ohne Schwierigkeiten künstlich hergestellt werden (Wesselowski und Pertzow 1933, 24).

c) Die sphärolitische Struktur der Graphitkristalle hat seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Mineralogen auf sich gelenkt (Vernadsky und Schklarowsky 1900, 2). Typische Vertreter derselben sind aus dem Ilmen-Gebirge (Ural) und aus dem Botogoler Lager bekannt. Die Orientierung der Kristalle ist in sämtlichen Sphäroliten, ebenso wie in den faserigen Graphiten, die gleiche: die hexagonalen *a*-Achsen stimmen mit dem Radius überein, die Drehung um den Radius ist gleichgültig.

Zuweilen bilden die Kristallite mehrere konzentrische sphärische Schichten.

d) Garbenartige Übergangsformen kommen in den Gängen des östlichen Ssajan-Gebirges vor. Hier haben sie sich wohl pneumatolytisch gebildet.

In manchen graphithaltigen Gneisarten sind die Graphitschüppchen auch bündelartig gelagert.

e) Chaotische Struktur. Infolge ihrer lamellaren Gestalt verlassen die Graphitkristalle leicht den chaotischen Zustand und nehmen eine bevorzugte Orientierung an. Graphitkörper mit streng chaotischer Struktur sind infolgedessen sehr selten zu beobachten.

Große Stücke des botogolschen Erzes weisen manchmal keine bevorzugte Orientierung der Kristalle auf. Sie besitzen aber eine äußerst komplizierte Struktur mit kleinen geordneten Bezirken — Strukturelementen zweiter Ordnung. Als solche Somatoide treten hier Sphärolite, parallel-faserige Bildungen, garbenartige Aggregate u. ä. auf.

Noch komplizierter ist der mongolische Graphit (Westküste des Kossogol-Sees). Die kompakte Masse chaotisch gelagerter kleiner Kristallite durchsetzt ein Netz feiner mit größeren Kristalliten ausgefüllter Adern. In diesen sind die Kristalle immer mit ihrer Basis normal zu den Wandungen orientiert, was auf ihre pneumatolytische Bildung hinweist.

2. Schuppenartige Graphite. Unter diesem Namen fassen die Petrographen Graphite zusammen, die im Gestein unter fremden Mineralien in Gestalt von mehr oder minder großen Schuppen eingeschlossen sind. Für ihre Bildung sind die Bedingungen des Tiefenmetamorphismus typisch: Rekristallisation in fester Phase (feste Lösungen) und hoher orientierter Druck (Streß); die Temperatur ist von untergeordneter Bedeutung. Die plastische Bewegung der Masse unter Einwirkung des Stresses bedingt die Orientierung der Graphitschuppen wie auch anderer lamellenartiger Mineralien in der Schieferenebene. Derart gebildete Körper müssen infolgedessen als Flußkörper (Fluide) betrachtet werden. Meist

sind Biotit- und Amphibol-Gneise (Ukraine), kristalline Kalksteine (Bajkal) und quarzreiche Gneise derartige Gesteine.

a) Makrokristalline Graphite. Die Schuppengraphite weisen im Bau der Schuppen untereinander wesentliche Unterschiede auf. Die Graphite von Wodjansk (Kriwoj Rog) und Chingan (Amur) enthalten dünne, runde und an den Rändern stark aufgespaltene Schuppen. Diejenigen der Graphite von Staryi-Krym und Zawalje sind kompakt, dick und länglich und bestehen aus wenigen großen Kristalliten; oftmals werden sie von Glimmer- und Kalkspat-schichten durchwachsen.

Nur die dünnen Schuppen stellen Monokristalle dar. Fig. 2 gibt eine Aufnahme einer derartigen monokristallinen Schuppe normal zu ihrer Fläche wieder; nur die Pyramidenflächen $\{111\}$ und $\{312\}$ ergaben 6 Flecken; die Basisflächen $\{002\}$ ergeben bei dieser Kristallorientierung keine Flecken, da der Strahl sie unter einem Winkel von 90° trifft.

Die Schuppen sind größtenteils Verwachsungen parallel zur Basis und die einzelnen Kristalle sind in dieser Ebene um verschiedene Winkel gedreht.

Der Orientierungsgrad ist verschieden. Zuweilen, aber nicht immer, ist die Orientierung in der Basisebene vollkommen. Die Drehung in dieser Ebene ist nicht immer ganz willkürlich, wie dies aus Fig. 3 zu ersehen ist. Dies kann als Andeutung einer Zwillingsbildung betrachtet werden.

Mit welcher Leichtigkeit die Schuppen unter der Einwirkung von Kräften sich orientieren, kann man ersehen, wenn man eine Aufnahme an einem schwach zusammengepreßten Graphitpulver herstellt. Schwaches Pressen reichte aus, um eine beinahe vollkommene Orientierung der Kristalle herbeizuführen. Die Ringe $\{002\}$ sind kaum zu sehen.

Größere Graphitschuppen können durch Verdampfen von Kohlenstofflösungen im Eisen gewonnen werden (Wesselowski und Pertzow,

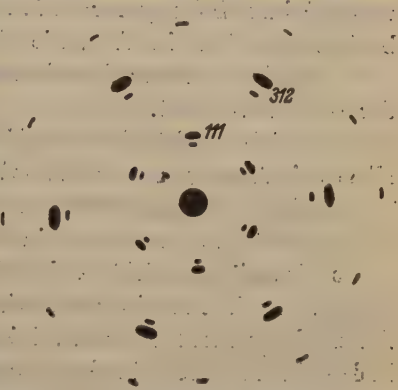


Fig. 2. Monokristalline Schuppe des Zawalje-Graphits.

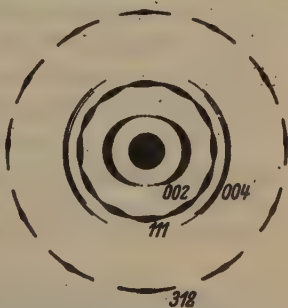


Fig. 3. Schuppe des Zawalje-Graphits.

1933, 24). Es sind dies zumeist Einkristalle, und diese bilden zuweilen eine Lösung von Eisen im Graphit (Konobejewski, 1929, 14).

b) Die mikrokristallinen Graphite (manche Petrographen halten sie für eine besondere Abart) unterscheiden sich von den schuppigen nur durch kleinere Schuppendimensionen (10^{-2} bis 10^{-4} cm). Ihre Bildungsbedingungen sind dieselben, wie die der schuppigen Abarten.

Typische Vertreter derselben sind im Gneis der kristallinen Zone der Ukraine bekannt.

Geschichtet-kristalline Graphite unterscheiden sich durch die parallele Orientierung der flachen Kristalle von den dicht-kristallinen.

Typische Vertreter derselben sind die Graphit-»Fischchen« der Vorkommen Petrowo und anderer in der Ukraine.

c) Graphite geschichtet-kristalliner Textur höheren Dispersionsgrades können durch thermische Rekristallisation (Graphitierung) mancher Anthrazite gewonnen werden. Dies gelingt dann, wenn die behandelte Kohle einen hohen Orientierungsgrad der Kristalle in einer Ebene aufweist, da ja bei der Rekristallisation diese Orientierung aufrecht erhalten bleibt (Wesselowski und Pertzow, 1933, 24).

3. Krypto-kristalline (oder amorphe) Graphite bestehen aus Kristalliten der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-6} cm, die je nach den Bildungsbedingungen ganz verschieden im Raume gelagert sind.

a) Dichte krypto-kristalline Graphite bestehen vornehmlich aus Graphitsubstanz; andere Stoffe kommen in ihnen nur als Einschlüsse vor. Sie werden in manchen Fällen der Metamorphose mineralischer Kohlen gebildet, deren schieferartige Struktur sie beibehalten. Die Kristalle sind in ihnen mehr oder minder nach ihrer Basis in der Schichtebene orientiert, weswegen sie als Fluide betrachtet werden können.

Die typischen Vertreter dieser Gruppe können nach ihrem Dispersitätsgrade folgendermaßen geordnet werden:

Größenordnung der Kristallite	
	cm
Kurejka (Fluß Jenissej)	$5 \cdot 10^{-5}$
Noginsk (Fluß Tunguska)	$5 \cdot 10^{-5}$
Kenimech (nördlich von Buchara)	$5 \cdot 10^{-5}$
Mexiko	10^{-5}
Poltawka (Südural)	10^{-6}

Die Genese dieser Graphite ist vom physikalisch-chemischen Standpunkte weniger klar als diejenige der deutlich-kristallinen. Wahrscheinlich kann dies auch von der geologischen Erkenntnis ihrer Lagerstätten

behauptet werden. Im Kohlenbecken des Tunguskagebietes metamorphosierten sich die Kohlen zuweilen beim Kontakte mit Trapp (Diabas)-Intrusionen in typische krypto-kristalline Graphite; zuweilen verwandeln sie sich aber in sehr harte koksähnliche Körper. Es ist hierbei nicht verständlich, warum in manchen Fällen die Bildung von Graphit erfolgte, in anderen aber die Verwandlung nicht über die Verkokung hinaus vorgeschritten ist. Die Temperaturbedingungen waren hier von untergeordneter Bedeutung und als Hauptfaktor ist die Gasphase, wie bei den Graphiten aus metamorphen Gesteinen (Gneis und Kalkstein), zu betrachten.

Beinahe unorientiert sind die Kristalle in den Graphiten aus Kenimech (im Norden von Buchara) und Mexiko; beinahe vollkommene Orientierung weisen hingegen die Graphite aus Poltawa (Ural) auf; diejenigen aus Kurejka und Noginsk nehmen eine Mittelstellung ein (Fig. 4).

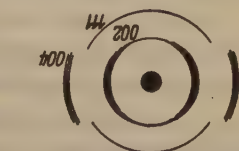


Fig. 4. Lamelle des Kurejka-Erzes. Aufgenommen parallel zur Spaltebene.

Ein wenig abseits steht der Graphit aus Dschimara (südlich von Wladikawkas), dessen granulometrische Zusammensetzung zwischen den Größenordnungen 10^{-4} und 10^{-7} cm schwankt.

b) Die armen krypto-kristallinen Graphite bilden einen Übergang zu den mikro-kristallinen und unterscheiden sich von ihnen nur durch einen höheren Dispersitätsgrad.

Den krypto-kristallinen Graphiten ist ihrer Struktur nach der künstliche Acheson-Graphit verwandt; trotzdem seine Genese eine andere ist: er bildet sich bei der thermischen Rekristallisation von Kohlen. Gewöhnlich sind in ihm die Kristalle in Richtung der *c*-Achse bedeutend stärker entwickelt, als bei jenen natürlicher Graphite. Sein Dispersitätsgrad ist von der Größenordnung 10^{-4} cm (24).

4. Mineralische Graphitkohlen. a) Graphitische Anthrazite stellen einen Übergang von krypto-kristallinen Graphiten zu den Anthraziten dar und bilden stark metamorphe Anthrazite, die unbedeutende Mengen Bitumen enthalten.

Typische Vertreter derselben kommen unter den Sedimenten der unteren Steinkohlenformation des östlichen Abfalls des Urals, unweit des Ortes Fadino (mittlerer Ural) und beim Orte Poltawa (südlicher Ural) vor. Ein ähnliches Vorkommen ist bei Providence, im Staate Rhode Island (U.S.A.) bekannt, wo aus ein und demselben Flöz kryptokristalliner Graphit und Anthrazit für industrielle Heizzwecke gefördert wird.

Die Metamorphose von Kohlen in diesen Lagerstätten ging anscheinend bei sehr mäßiger Temperatur und unter Teilnahme von Gasen — Minerali-

satoren — vor. Darauf weist die Zusammensetzung der mineralischen Beimengungen, die sich Kaolin nähern, hin. Infolge ungleichmäßiger Durchlässigkeit der verschiedenen Schichten für Gase, kann man in einem Flöz sämtliche Formen, vom typischen krypto-kristallinen Graphit bis zu den Körpern, die die höchsten Glieder der Anthrazitgruppe bilden, antreffen.

b) Die gemeinen Anthrazite bilden diejenigen Mineralkohlen, die der stärksten Verkohlung unterworfen waren; die Hauptmenge ihres Kohlenstoffes liegt in der Form von Graphit vor; gewöhnlich sind auch organische hochpolymere Stoffe vorhanden.

Der Dispersions- und Orientierungsgrad der Graphitkristallite kann in den Anthraziten verschieden sein. Die Kristallite sind gewöhnlich von der Größenordnung 10^{-7} cm.

c) Anthraxolite (Schungite) bilden die Endprodukte der Verkokung flüssiger Massen organischer Verbindungen unter Druck. Der in ihnen enthaltene Kohlenstoff besteht aus ganz hochdispersem Graphit.

Als typischer Vertreter dieser Gruppe kann der Schungit vom nord-westlichen Ufer des Onega-Sees gelten. In diesem Lager kommen zwei Abarten desselben vor: Schungit I — schwarz, glänzend, mit muschligem Bruch und einem Aschegehalt von 1—5%, und Schungit II — grau, matt, schieferähnlich, mit einem Aschegehalt von etwa 50%. Die beiden Abarten weisen beträchtliche Unterschiede in bezug auf ihre disperse Struktur erster Ordnung auf.

Schungit I besteht aus beträchtlich orientierten Kristalliten von der Größenordnung $4 \cdot 10^{-7}$ cm (Fig. 5). Unter Berücksichtigung der kleinen Dimensionen der Kristallite ist anzunehmen, daß die Masse sich während der Graphitabscheidung in lebhafter Bewegung befand. Diese Strukturbesonderheiten und die gangartige Gestalt des Vorkommens bestätigen die Annahmen

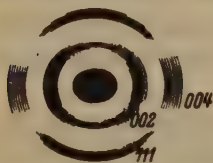


Fig. 5. Stückiger Schungit I.

über seine Bildungsweise; bei der Verkokung der Hauptmasse des flözartigen Lagers, die sich jetzt in Schungit II verwandelt hat, quollen aus ihr die beweglicheren Teile heraus und bewegten sich in den Spalten der festen Substanz fort. Im folgenden verwandelten sich diese Substanzen in Koks, d. h. Schungit I.

Schungit II weist keine Orientierung der Kristalle auf, sein Dispersitätsgrad ist bedeutend niedriger als der von Schungit I, und zwar von der Größenordnung 10^{-5} cm.

5. Koks. Unter diesem Namen fassen wir Produkte der pyrogenetischen Zersetzung (der thermischen Verkohlung) nicht flüchtiger orga-

nischer Substanzen zusammen. Ihre Struktur kann je nach den Ausgangsstoffen und Bildungsbedingungen ganz verschieden sein.

Als wichtigste physikalische Faktoren sind die Temperatur und die Verkokungsgeschwindigkeit zu betrachten. Je nach diesen Bildungsbedingungen kann die Verkokung mehr oder weniger fortschreiten und eine kleinere oder größere Menge des Kohlenstoffes sich in der Form von Graphit ausscheiden. Die Beseitigung der letzten Wasserstoff- und Sauerstoffrückstände ist äußerst schwierig. Nur durch Glühen im Vakuum bei Temperaturen oberhalb 1000° können die letzten Spuren dieser Elemente beseitigt werden.

Der Dispersitätsgrad des Graphits im Koks ist im allgemeinen desto niedriger, je höher die Verkokungstemperatur war; er kann aber je nach den verwendeten Ausgangsstoffen verschieden sein.

Die wichtigsten Kokstypen werden im nachstehenden angeführt.

a) Afroide oder schaumartige Koks bilden sich bei der Verkokung flüssiger organischer Substanzen. Ihre schaumartige Textur besteht aus massiven Häutchen, die ihrerseits aus mehreren dünneren Lamellen, Rückständen von Blasenwandungen früherer Generationen bestehen. Variationen dieser Textur werden durch die Viskosität, Zähigkeit und die Zersetzungsfähigkeit des verkohlten Stoffes bestimmt.

Typische Vertreter dieser Gruppe sind die Zucker- und Blutkohlen, Teerkoks usw. Die Kristallitengröße schwankt in ihnen um $2 \cdot 10^{-7}$ cm. Charakteristisch ist für diese Kohlenarten die beträchtliche Entwicklung der Kristallite in Richtung der *c*-Achse; das Verhältnis der Lamellenbreite zu ihrer Dicke beträgt etwa 2. Aus diesem Grunde wie auch infolge kleiner Größe der Kristallite ist der Orientierungsgrad innerhalb der Bläschenwandungen sehr unbedeutend.

In einer früheren Arbeit (24) haben wir mit Hilfe von Messungen der Leitfähigkeit, Dichte und anderer physikalisch-chemischer Eigenschaften das Wachstum der Kristallite im Koks bei der thermischen Rekrystallisation verfolgt.

Erhitzungstemperatur $^{\circ}\text{C}$	Kristallitengröße in cm	
	Steinkohlenteerkoks	Erdölrückstandskoks
1000	$2 \cdot 10^{-7}$	—
1400	$5 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}
1540	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-6}$
1710	10^{-6}	$5 \cdot 10^{-6}$
1900	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}
2100	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$
2350	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}

Dank den hernach ausgeführten röntgenographischen Messungen, sind wir jetzt imstande, diese Daten in Gestalt der vorstehenden Tabelle wiederzugeben.

b) Dermoide sind Produkte der thermischen Verkohlung von halbflüssigen organischen Massen. Die Struktur des Ausgangsstoffes wird hierbei teilweise aufrecht erhalten und von der für Koks typischen schaumartigen Struktur überlagert. Derartige komplizierte Strukturen nennen wir Palimpsest-Strukturen.

Eine sehr feine Struktur bilden bei der Verkohlung Teile von Pflanzen, da ja hierbei die Struktur der pflanzlichen Gewebe mit niedriger Kohlenstoffkonzentration bewahrt bleibt. Es bilden sich infolgedessen äußerst dünne Häutchen, die aus ganz winzigen Graphitkristallen zusammengesetzt sind. Die Entwicklung der Kristallite in Richtung der drei rechtwinkligen Koordinaten ist hier, wie bei den Afroiden gleichmäßiger, als bei den gröber dispersen Graphitkörpern.

Infolge der Lockerheit des Dermoidenbaus wird ihre thermische Rekristallisation mehr erschwert, wie dies aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen ist.

Erhitzungstemperatur ° C	Kristallitengröße in cm
1000	10^{-7}
1440	10^{-7}
1900	$6 \cdot 10^{-7}$
2380	10^{-6}

6. Glanzkohlen bilden sich bei der Zersetzung gasförmiger Kohlenstoffverbindungen an erhitzten Flächen. Ihre Eigenschaften hängen vornehmlich von der Temperatur und der Beschaffenheit der Fläche und der Ausscheidungsgeschwindigkeit und nur sehr wenig von der Natur des Ausgangsgases ab (11).

Die Glanzkohlen bilden dichte und sehr harte Krusten. Ihre Struktur erster Ordnung erinnert an metallische Barren mit wenig orientierten kleinen Kristalliten. Ihr Dispersitätsgrad sinkt bei steigender Bildungstemperatur von $2 \cdot 10^{-7}$ cm bei 900° bis 10^{-6} cm bei 2000° (13).

Wir haben die zu den höchsten Gliedern der Glanzkohlengehörende Retortenkohle untersucht. Sie besteht aus Kristalliten von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$ cm. Diese Größe wird beim Erhitzen bis 1900° beinahe unverändert beibehalten. Oberhalb 2000° tritt rasches Kristallitenwachstum ein.

7. Ruße entstehen bei der pyrogenetischen Zersetzung gasförmiger Kohlenstoffverbindungen im freien Raume. Die sich hierbei bildenden

Graphitkristalle koagulieren zu komplizierten Aggregaten, denen mehrere Strukturordnungen eigen sind. Die disperse Struktur der Ruße ist offenbar sehr kompliziert und bis jetzt gar nicht untersucht worden. Möglicherweise haben die Kristallite der Ruße die Gestalt von Dendriten oder Schneeflocken.

Flammenruß Nr. 3 des Werkes Kudinowo (bei Moskau) weist einen primären Dispersitätsgrad von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$ cm auf, der beim Erhitzen langsam bis auf 10^{-6} cm bei 2350° sinkt.

8. Rußartige Kohlen. Die hierher gehörigen Körper werden zu meist Ruße genannt, obwohl ihre Bildungsweise sich wesentlich von derjenigen echter Ruße unterscheidet.

Beispielsweise verläuft die Reaktion bei der Zersetzung von Kohlenmonoxyd an Eisen nicht innerhalb der Gasphase, sondern an der Oberfläche des Katalysators. Hierin ähneln die rußartigen Kohlen den Glanzkohlen; die beiden Kohlenarten unterscheiden sich aber voneinander darin, daß bei der Bildung der Glanzkohlen die Oberfläche die Rolle einer passiven Unterlage für die sich bildenden Graphit-Kristalle spielt, wogegen bei der katalytischen Zersetzung von CO sie sich chemisch aktiv mitbetätigt, indem die Bildung von Oberflächencarbiden stattfindet, die sich hernach unter Graphitbildung zersetzen.

Diese Bildungsweise ist der Grund ihres niedrigen Dispersitätsgrades. Nach U. Hofmann und D. Wilm (1932, 21) hängt die Kristallitengröße von der Bildungstemperatur wie folgt ab:

Bildungstemperatur	Kristallitengröße
400	$4 \cdot 10^{-7}$
550	10^{-6}
700	$2 \cdot 10^{-6}$

10. Feste Graphitsole. Wir haben zuletzt auch eine Reihe von mineralischen Kohlen und technischen Pechen röntgenographisch untersucht und hierbei festgestellt, daß diese Produkte sämtlich geringe Mengen Graphit in Gestalt von Kristalliten der Größenordnung 10^{-7} cm enthalten. Von großer Bedeutung wäre eine Bestimmung der Graphitkonzentration in diesen Körpern. Die hierfür übliche chemische Methode gibt aber keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Eine eingehende Untersuchung dieser Kohlenarten bildet ein äußerst dankbares Arbeitsgebiet.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Prinzipien einer neuen Systematik disperser Strukturen dargelegt. Die disperse Struktur wurde hierbei als die Summe der den Aufbau des Körpers aus gegeneinander abgegrenzten Elementen

charakterisierenden Kennzeichen bestimmt, wobei angenommen wird, daß die Trennungsflächen der Elemente mindestens so stark wie die Phasengrenzen sind.

2. Es wurde die röntgenographische Untersuchungsmethode für Strukturen erster Ordnung an einer Reihe von Graphitkörpern angewandt.

3. Auf Grund dieser Untersuchungsergebnisse und des früher gesammelten Beobachtungsmaterials wurde eine allgemeine genetische Klassifikation der Graphitkörper gegeben.

Literatur.

1. Schürzenberger, G. u. L., C. r. Paris 1890, 111, 774—78; 1898, I, 132.
2. Vernadsky, V. I. und Soklarowsky, A. O., Bull. Naturforsch. Ges., Moskau (russ.), 1900, XIV, Nr. 3, 367, Über die kugelförmigen Graphitabscheidungen im Ilmen-Gebirge.
3. Debye, P. und Scherrer, P., Physik. Z. 18 (1917) 291—304; Chem. Zbl. 1917, II, 270.
4. u. 5. Polanyi, M., Z. Physik 7 (1921) 149 und zusammen mit Weißenberg, ebenda 9 (1922) 023 u. 10. 44. Das Röntgenfaserdiagramm.
6. Weißenberg, K., Ann. Physik 69 (1922) 409.
7. Pirani, M. und Fehse, W., Z. Elektrochem. 29 (1923) 163—74. Schilderung der Eigenschaften von Graphitfäden.
8. Kohlschütter, V., Helv. chim. Acta 8 (1925) 467.
9. Kohlschütter, V., Z. angew. Ch. 39 (1926) 345—47.
10. Clark, George, Colloid. Sympos., Monograph 4 (1926) 145.
11. Hofmann, K. A. u. U., Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926) 2433—44.
12. v. Laue, M., Z. Kristallogr. 64 (1926) 115—42.
13. Koch-Holm, E., Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 6 (1927) 188—201.
14. Konobejewski, S. T., J. Russ. phys.-chem. Ges. 1930, 385 und Z. Kristallogr. 72 (1929) 381—97.
15. Hofmann, U. und Groll, E., Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 414—28.
16. Nishiyama, Z., Z. Physik 71 (1931) 600—15.
17. Brill, R., Kolloid-Z. 55 (1931) 164.
18. Ostwald, Wo., Kolloid-Z. 55 (1931) 257—72.
19. Hofmann, U., Z. angew. Ch. 44 (1931) 841—45.
20. Hofmann, U. und Frenzel, A., Kolloid-Z. 58 (1932) 8—13.
21. Hofmann, U. und Wilm, D., Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 401—16.
22. Jansen, W., Z. Kristallogr. (A) 85 (1933) 239—70.
23. Jansen, W., ebenda 86 (1933) 171—85.
24. Wesselowski, W. S. und Pertzow, W. N., Z. anorg. allg. Chem. 216 (1934) 229 und Journ. für phys. Chem. (russ.) 1934 (im Druck befindlich).
25. Constant et H. Pélabon, C. r. 137 (1903) 706.
26. Wassiliew, K. W., Abhandlungen der Forschungsinstitute des obersten Volkswirtschaftsrates d. U.d.S.S.R. 1932, Nr. 505 — Inst. für angew. Mineralogie Nr. 55 (russ.).

Moskau, Institut für angewandte Mineralogie.

Eingegangen den 3. April 1934.

(Contribution from Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology,
No. 409.)

The Crystal Structure of the Mineral Tetradymite, Bi_2Te_2S .

By

David Harker in Pasadena.

(With 2 figures.)

The mineral tetradymite is described by Dana as a substance occurring in small, acutely rhombohedral crystals resembling hexagonal prisms. The crystals cleave perfectly on the basal plane into flexible laminae with a metallic luster. The variety found in Hungary has compositions of which the following is typical:

Bismuth 59.0%, Tellurium 36.4%, Sulfur 4.6%.

The density is 7.500. In accordance with this analysis the formula can be written $Bi_2(Te, S)_3$ or Bi_2Te_2S . The sample of tetradymite used in the research to be described was from Hungary. The data lead to the adoption of a rhombohedral unit cell with the dimensions: $a_0 = 10.31 \text{ \AA}$, $\alpha = 24^\circ 10'$. This cell was found to contain one atom of sulfur, two atoms of bismuth, and two atoms of tellurium. An arrangement of these atoms in the cell is proposed which is compatible with all the observed experimental data and leads to the adoption of the formula Bi_2Te_2S .

The Determination of the True Unit Cell: The flexibility of the cleavage laminae of tetradymite made the production of good Laue photographs impractical. However, oscillation photographs, each showing an equator of good sharp lines and definite layers of rather diffuse lines, were easily prepared by reflection from the basal plane. Molybdenum $K\alpha$ radiation filtered through zirconia was used. Layer line measurements on these photographs gave $a_0 \cong 4.3 \text{ \AA}$ and measurements of the equatorial lines gave $c_0 = 10.0 \text{ \AA}$ for the dimensions of a hexagonal unit. Using these figures in connection with the composition and density given above, the contents of the unit cell is calculated to be:

2.05 atoms Bi , 2.08 atoms Te , 1.05 atoms S .

A powder photograph taken with the molybdenum $K\alpha$ doublet gave the data recorded in Table II. An attempt to assign indices to the observed lines on the basis of the hexagonal unit described above was

unsuccessful. However, it was found possible to index all the observed lines on the basis of a hexagonal unit with $a_0 = 4.317 \text{ \AA}$ and $c_0 = 30.01 \text{ \AA}$; that is, one with the c -axis tripled. On examination it was found that all lines for which $H + 2I + L = 3K$, $K = 0, 1, 2, \dots$, were absent, an observation which shows the lattice to be rhombohedral and leads to the adoption of a rhombohedral unit cell with $a_0 = 10.31 \text{ \AA}$ and $\alpha = 24^\circ 10'$. The volume of this cell is the same as that of the original small hexagonal unit and it therefore contains the same numbers of the same atoms. No reflections requiring a larger unit were observed on any photograph. This cell may then be accepted as the true unit.

Arrangement of Atoms in the Unit Cell: There are two alternatives to be considered: either tetradymite is a solid solution of Bi_2Te_3 and Bi_2S_3 , by which is meant that the sulfur and tellurium atoms replace each other at random, the overall ratio being one sulfur atom to two tellurium atoms, or the substance is a true compound with the formula $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$.

A. The Solid Solution Hypothesis: (i) If all the sulfur and tellurium atoms are crystallographically equivalent they must all lie in the same plane. They would then be at most only 2.49 \AA apart. This small distance makes such a structure very improbable.

(ii) A more reasonable structure is one in which the five atoms form five different layers. This possibility is suggested by the similarity between the dimensions of tetradymite and those of bismuth and tellurium, both of which crystallize in the hexagonal system. These dimensions are:

	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	No. of layers	Length of c -axis for five layers (\AA)
Tetradymite	4.32	30.0	15	10.0
Bismuth	4.54	11.4	6	9.5
Tellurium	4.45	5.94	3	9.9

Two possibilities present themselves under this assumption: The structure makes the c -axis either polar or non-polar. In the first case the five layers are not equivalent and the arrangement of the layers is determined by five parameters, one of which may be taken arbitrarily as zero. In the second case the structure is determined by two parameters, one atom of Te , S being at $0, 0, 0$, two atoms of Bi at $\pm(u, u, u)$, and two atoms of Te , S at $\pm(v, v, v)$, where the coordinates refer to the rhombohedral axes. In view of the difficulty attending the rigorous discussion of a four-parameter structure such as provided by the first case, this possibility was neglected, a procedure ultimately justified by the agreement with the experimental data afforded by the use of a two-parameter structure.

On discussing the two-parameter structure for the solid solution it was not found possible to assign values to u and v which accounted for the observed intensities of even the first six orders of reflection from the basal plane. (The scattering factor $f_{(\text{Te}, \text{S})}$ was taken to be $\frac{2}{3}f_{\text{Te}} + \frac{1}{3}f_{\text{S}}$ as given in the Pauling and Sherman table of atomic scattering factors.) Consequently the assumption of a solid solution is incorrect, provided the c -axis is non-polar.

B. The Hypothesis of a Compound, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$. There is another arrangement of the atoms in a five-layer structure with a non-polar c -axis, namely: one S at $0,0,0$, two Bi at $\pm(u, u, u)$, and two Te at $\pm(v, v, v)$. It was found that for $u = 0.065, 0.392$ or 0.725 and $v = 0.121, 0.455$ or 0.788 the intensities of all twelve of the observed basal plane reflections were accounted for exactly, as shown in Table I and Figure 1¹⁾. The formula from which the intensities were calculated is:

$$I_{(hkh)} = h \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \right) e^{-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} \left[f_{\text{S}} + 2f_{\text{Bi}} \cos 2\pi \cdot 3hu + 2f_{\text{Te}} \cos 2\pi \cdot 3hv \right]^2.$$

Pauling and Sherman f values were used. In the Debye-Waller temperature factor B was taken as 1.5×10^{-10} , corresponding to a characteristic temperature of 130°K , a not unreasonable value for such a soft substance.

Table I.

Calculated and Observed Intensities and Observed $d_{(111)}$ from Spectral Photograph No. 8 ($\text{MoK}\alpha$ Radiation, ZrO_2 filter).

Reflection	Angle of Reflection	$d_{(111)}$ Å	$I/1000$ (calc.)	$I_{\text{obs.}}$
444	$2^\circ 02'$	9.99	6.7	v. v. v. w.
222	$4^\circ 04'$	10.00	108.2	s.
333	$6^\circ 05'$	10.02	54.5	m.
444	$8^\circ 07'$	10.03	121.0	v. s.
555	$10^\circ 10'$	10.03	182.2	v. v. s.
666	$12^\circ 15'$	10.01	196.6	v. v. v. s.
777	$14^\circ 21'$	10.01	13.2	w.
888	$16^\circ 26'$	10.01	5.9	v. w.
999	$18^\circ 37'$	10.00	46.7	m. w.
10.10.10	$20^\circ 46'$	10.00	2.0	v. v. v. w.
11.11.11.	$22^\circ 58'$	10.00	85.1	m. s.
12.12.12	$25^\circ 12'$	9.99	5.6	v. v. w.

Mean = 10.01 Å

1) The intensities shown in figure 1 were calculated without the use of the Debye-Waller temperature factor.

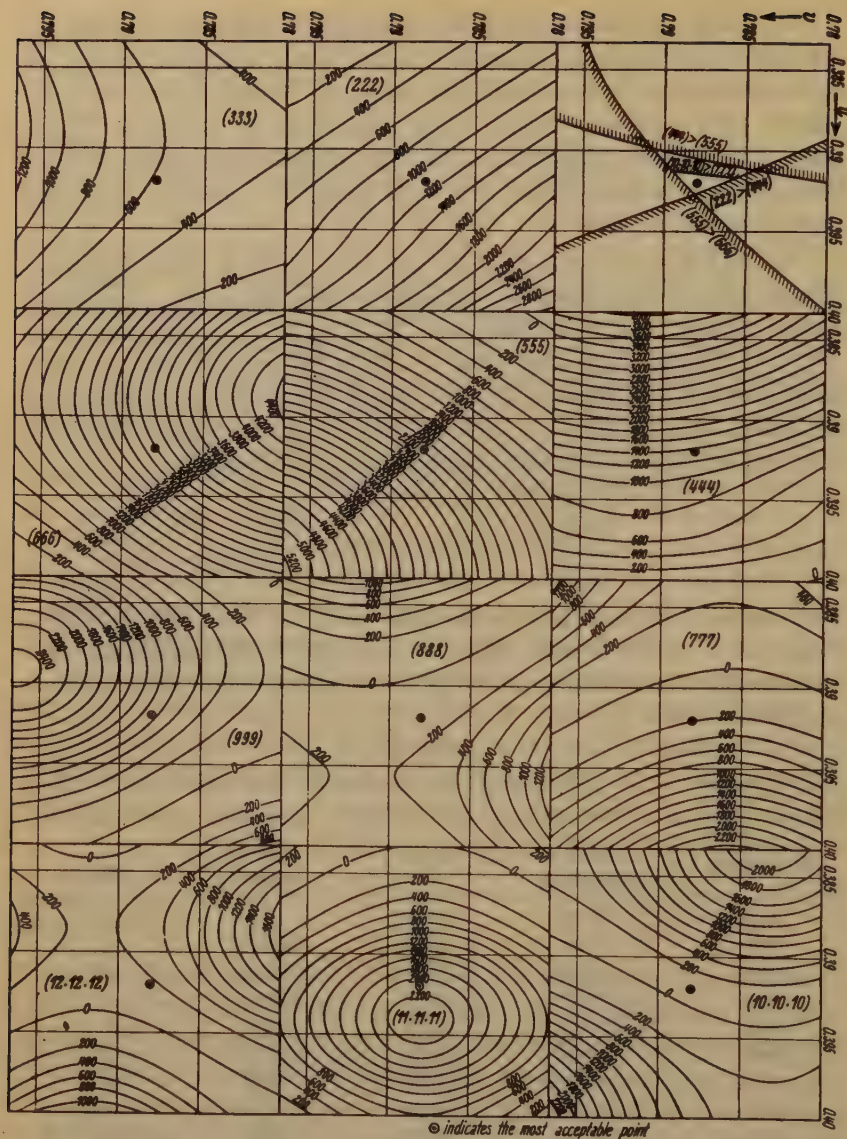


Fig. 4. $I(hhk)$ as a function of u and v . (Calculated without the Debye-Waller temperature factor.)

There are now nine structures to be discussed, one of which is the correct one. They cannot be distinguished by means of the intensities of reflection from the basal plane, but the observed intensities of the

Table II. Observed and Calculated Distances and Intensities for Powder Photograph No. 12.

hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}^1)$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
222	5.06	5.00	0.85	0.42
100	3.74	3.71	0.65	0.65
110	3.57	3.63	0.30 ²⁾	0.08
333	3.36	3.33	0.20	{ 0.12 }
211	3.36	3.35		{ 0.42 }
221	3.20	3.17	3.75	3.75 ³⁾
322	2.84	2.82	0.35	0.28
332	2.65	2.65	0.50	0.26
444	2.52	2.50	0.25	0.15
433	2.35	2.34	0.80	1.26
443	2.21	2.20	0.15	0.16
041	2.16	2.16	1.10	1.30
120	absent	2.11	absent	0.01
555	1.99	2.00	0.60	{ 0.14 }
231	1.99	1.98		{ 0.12 }
544	1.99	1.96		{ 0.31 }
554	1.86	1.86	0.13	{ 0.03 }
111	1.86	1.87		{ 0.09 }
200	1.86	1.86		{ 0.02 }
220	1.79	1.81	0.40	{ 0.06 }
342	1.79	1.81		{ 0.04 }
311	1.79	1.79		{ 0.69 }
331	1.72	1.71	0.02	0.08
665	1.68	1.68	0.25	{ 0.05 }
666	1.68	1.67		{ 0.12 }
422	1.68	1.67		{ 0.07 }
453	1.63	1.63	0.13	0.13
665	1.59	1.60	0.35	{ 0.18 }
442	1.59	1.59		{ 0.38 }
533	1.54	1.54	0.06	0.06

lines on the powder photographs afford a means of eliminating all but one of the nine structures. This remaining structure is, therefore, the correct one. The following data are obtained from powder photograph no. 12 (see Table II).

Indices	(100)	(122)	(223)	(233)
Observed Intensity	0.65	3.75	0.35	0.50

1) $a_0 = 10.31 \text{ \AA}$; $\alpha = 24^\circ 10'$.

2) β (221) falls here with $\sim 1/10$ intensity of (221) or $I \beta$ (221) = 0.38. This gives $I'(110)_{\text{obs.}} = -0.08 \sim 0$.

3) Agreement forced for this line.

The intensities of each of the above lines was calculated for each of the nine structures by means of the formula:

$$I_{(hkl)} = z \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \right) d_{hkl} \left[f_s + 2f_{Bi} \cos 2\pi(h+k+l)u + 2f_{Te} \cos 2\pi(h+k+l)v \right]^2.$$

Pauling and Sherman f values were used. z is the number of planes in a form and d_{hkl} is the interplanar distance. The results of this calculation are as follows:

Structure	u	v	$\frac{I_{(100)}}{8000}$	$\frac{I_{(122)}}{8000}$	$\frac{I_{(223)}}{8000}$	$\frac{I_{(233)}}{8000}$
<i>a</i>	0.065	0.121	653	152	52	17
<i>b</i>	0.065	0.455	72	48	72	221
<i>c</i>	0.065	0.788	423	5	295	164
<i>d</i>	0.392	0.121	27	88	22	229
<i>e</i>	0.392	0.455	495	217	12	20
<i>f</i>	0.392	0.788	102	571	43	42
<i>g</i>	0.725	0.121	29	264	276	122
<i>h</i>	0.725	0.455	137	117	237	0
<i>i</i>	0.725	0.788	0	3	30	6

There is only one structure which satisfies all the requirements $I(221) > I(100)$, $I(221) > I(223)$, and $I(221) > I(233)$. This is the structure *f* above for which $u = 0.392$ and $v = 0.788$. A complete set of calculations for the intensities of the lines appearing on powder photograph No. 12 was made on the basis of structure *f*. The results are shown in Table II. From the very satisfactory agreement it can safely be concluded that *f* is the structure of tetradymite.

Description of the Structure: Analytically the structure is described as follows:

Rhombohedral lattice; $a_0 = 10.31 \text{ \AA}$, $\alpha = 24^\circ 10'$.

One sulfur atom at 0,0,0; two bismuth atoms at $\pm(u, u, u)$ with $u = 0.392$; Two tellurium atoms at $\pm(v, v, v)$ with $v = 0.788$.

The structure consists of layers of atoms of one kind in the order *S, Bi, Te, Te, Bi, S, Bi* etc. where each layer is in the relation to its neighboring layers found in cubic close-packing. The relative positions of the atoms are shown in Figure 2. The shortest interatomic distances compare with the normal-valence radius sums calculated from Pauling and Huggins' table as follows:

Atoms	<i>Bi-S</i>	<i>Bi-Te</i>	<i>Te-Te</i>
Shortest distance in tetradymite (Å)	3.05	3.12	3.69
Normal-valence radius sum (Å)	2.55	2.88	2.74

Each S has six Bi at the Bi-S distance, each Bi has three S and three Te at the Bi-S and Bi-Te distances and each Te has three Bi and three Te at the Bi-Te and Te-Te distances.

The only result which can be correlated with existing data is the Te-Te distance which is very near the shortest distance between two nonbonded tellurium atoms in elementary tellurium; namely, 3.74 Å.

It might have been expected that the structure would be such as to place each sulfur atom nearest to two bismuth atoms and each bismuth atom nearest to one sulfur and two tellurium atoms as a result of covalent bond formation. A distortion of the tetradymite structure such as to meet these requirements would result in a structure demanding a larger unit cell for its description than that found experimentally. Such a distortion, therefore, if it exists, must be too small to give any effects observable by means of the experimental technique used. The absence of covalent bonds and the physical properties of tetradymite suggest that this substance is an example of the metallic state.

Summary: The unit cell of tetradymite is found to be rhombohedral with $a_0 = 10.31$ Å and $\alpha = 24^\circ 10'$. Atomic positions:

1 S at $0, 0, 0$; 2 Bi at $\pm(u, u, u)$, $u = 0.392$;

2 Te at $\pm(v, v, v)$, $v = 0.788$.

The formula of tetradymite may accordingly be written $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$. It is suggested that tetradymite is an example of the metallic state.

To Professor Linus Pauling, who suggested the study of tetradymite, the author wishes to express his gratitude for many invaluable suggestions and criticisms.

Received June 8th, 1934.

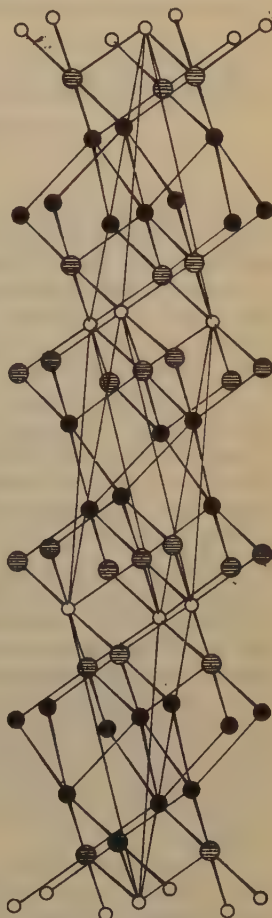


Fig. 2. Structure of Tetradymite.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

(Contribution from Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology,
No. 441.)

A Redetermination of the Parameter for Hauerite, MnS_2 .

By Franklin Offner in Pasadena.

(With 3 figures.)

In preparing their table of covalent radii, Pauling and Huggins¹ found that the reported $Mn-S$ distance as obtained from hauerite, MnS_2 , as well as the $Mn-Te$ distance from $MnTe_2$, gave an unexpectedly large covalent Mn radius of 1.55–1.59 Å. They also found that better agreement with observed interatomic distances was obtained if there was assigned a radius of 1.04 Å to S , corresponding to a $S-S$ distance of 2.08 Å, as compared with the observed values of 2.14 Å in hauerite, and 2.11–2.14 Å in pyrite.

On account of these discrepancies, it was thought desirable to repeat the structure determination of hauerite. The size of the unit of structure of hauerite has been measured a number of times. Pauling and Huggins¹ give $a_0 = 6.097 \pm 0.005$ Å, as determined from oscillation photographs. I have used this value of a_0 in the present investigation.

The value of the parameter was determined by Ewald and Friedrich² by the use of Laue photographic data. However, they mostly used comparisons of spots of widely different intensities, which does not allow the most accurate parameter determination. For example, they used the fact that the reflection (521) does not appear to show that the parameter must lie very close to 0.4, as the structure factor disappears at that parameter value. But as the intensity increases but slowly in this neighborhood, the non-appearance of such a reflection can probably be taken as only a rough indication of the parameter value. They took the value of the parameter as $u = 0.4000$, giving their limits of error as ± 0.0005 . However, from the considerations given above, it is doubtful whether their value is accurate to better than ± 0.0015 .

A Laue photograph was prepared from each of two crystals with the incident beam nearly normal to (111). The photographs so obtained gave a large number of well-shaped spots. Upon making a gnomonic projection, assigning indices, and calculating values of $n\lambda$ for the reflections, no spots with $n\lambda$ less than 0.24 Å, the short wave-length limit of the radiation used, were found. There is, therefore, no indication that the unit is larger than previously reported.

If hauerite has the pyrite structure, its space group is T_h^1 . This requires first-order reflections with indices (0*kl*) with k odd to be absent³. No such

1) Linus Pauling and M. L. Huggins, Z. Kristallogr. 87 (1934) 205.

2) P. P. Ewald and W. Friedrich, Ann. Physik 44 (1914) 1183.

3) Because of the symmetry of the group, planes involving cyclic interchange of the same indices are of the same form.

reflections were found on the photograph from the second crystal, substantiating this choice of space group. Several faint reflections of this type were found from the first crystal, indicating it to be slightly twinned.

In general, only intensities of reflections of nearly the same $n\lambda$ and the same interplanar distance were compared. In this way the calculations were much simplified, for the ratio of the intensities of two such reflections is just the square of the ratio of their structure factors.

The atomic positions in MnS_2 , assuming the space group T_h^6 , are:

Mn : $0, 0, 0$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

S : u, u, u ; $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, \bar{u}$; $\bar{u}, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u$; $\frac{1}{2} - u, \bar{u}, \frac{1}{2} + u$.
 $\bar{u}, \bar{u}, \bar{u}$; $\frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, u$; $u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u$; $\frac{1}{2} + u, u, \frac{1}{2} - u$.

The structure factor for the reflection (hkl) with h, k , and l all odd is, then, for first order reflections,

$$F = 4f_{0Mn} + 8f_{0S} \cos 2\pi h u \sin 2\pi k u \sin 2\pi l u,$$

and for h, k even, l odd, or h, k odd, l even,

$$F = 8f_{0S} \cos 2\pi h u \sin 2\pi k u \sin 2\pi l u.$$

The f_0 values used are those given by Pauling and Sherman¹⁾. It is to be noticed that in comparing the intensities of two reflections of the same interplanar distance, and where F for both reflections is given by the second equation above, the scattering factors do not enter into the expression for the relative intensities of the two reflections. The use of such comparisons makes possible a more accurate parameter determination, for uncertainties in f_0 values will then not affect the results.

The parameter was quickly narrowed down to the region near 0.4 by several comparisons. A fairly large number of comparisons were used in determining u more closely. Those used in the final determination are listed below: (These comparisons were taken from the first photograph.)

Index	$n\lambda$	$I_{obs.}$	Ratio ²⁾
832	0.372	0.30	1.6
823	0.362	0.18	
962	0.376	0.15	1.4
676	0.365	0.10	
481	0.308	}	1.3
732	0.341	}	1.0
651	0.354	}	

The approximate correction for difference in $n\lambda$ was made by plotting a curve $I_{obs.}$ vs. $n\lambda$ for the various reflections of the same form falling at different values of $n\lambda$. The squares of the structure factors are plotted

1) L. Pauling and J. Sherman, Z. Kristallogr. 81 (1932) 1.

2) Ratios corrected for difference in $n\lambda$.)

from $u = 0.398$ to $u = 0.404$ in Figures 1, 2 and 3. Each of the comparisons $(832) > (823)$ and $(962) > (676)$ rigorously limits u to values above 0.4000. Also, although (481) is at greater interplanar distance than (732), it is of greater intensity (when corrected for difference in $n\lambda$), and therefore its F^2 value must be greater than that of (732). As seen from Figure 3, this establishes a definite upper limit for u at 0.4026. This is checked by the second photo-

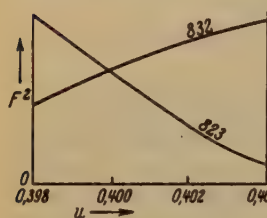


Fig. 1.

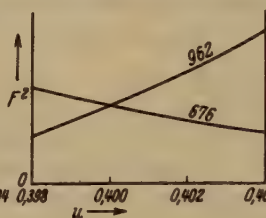


Fig. 2.

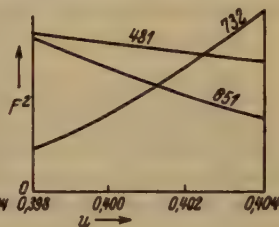


Fig. 3.

graph. In this one, (481) and (732) fall at the same $n\lambda$, and (481) is stronger than (732). From the comparison $(832)/(823) \cong 1.6$, it is seen that u probably lies between 0.4008 and 0.4016, the estimated accuracy of these relative intensity values being about $\pm 30\%$. The comparison $(962)/(676) \cong 1.4$ indicates a value of u between 0.4008 and 0.4020. The last comparison, $(651) \cong (732)$, gives a value of u from 0.4006 to 0.4016. This is probably the most useful comparison for the exact determination of the parameter. From a consideration of all these comparisons, the value of the parameter has been taken as

$$u = 0.4012 \pm 0.0004.$$

The limits given show the probable error.

Using this value for u , and the value for a_0 given before, the $S-S$ distance is found to be $2.086 \pm 0.008 \text{ \AA}$, giving a bond radius for S of $1.043 \pm 0.004 \text{ \AA}$, in good agreement with the value taken by Pauling and Huggins. This small change in the parameter, however, leaves the $Mn-S$ distance practically unchanged at about 2.59 \AA , thus leaving Mn with the anomalous radius of about 1.55 \AA .

This problem was suggested by, and carried out under the direction of, Prof. Linus Pauling, to whom I am indebted for much invaluable aid.

Received June 20th, 1934.

Atomfaktorbestimmung an metallischem Beryllium¹⁾.

Von W. Ehrenberg in London.

Bestimmung der *F*-Kurve des Berylliums. Bestätigung der Hartreeschen Berechnung des Atomfaktors. Einfluß der Extinktion auf die Intensitäten bei einem Pulverpräparat. Die beobachteten *F*-Werte stimmen mit den für das *Be*-Atom berechneten besser überein als mit den für das *Be*-Ion berechneten.

1. Herstellung der Präparate. Metallisches Beryllium sehr hohen Reinheitsgrades (99,8%) wurde in dankenswerter Weise von Herrn Dr. Masing (Siemens-Halske, Berlin) zur Verfügung gestellt.

Zur Herstellung eines gestoßenen Pulvers wurde wegen der Härte des metallischen Berylliums ein Mörser und Stößel aus gehärtetem Stahl hergestellt. Ein Deckel, durch den der Stößel gut passend hindurchging, verhinderte das Wegfliegen des Berylliumstaubes. In diesem Mörser wurden die Berylliumbrocken stundenlang geklopft, wobei eine genügende Menge feinen *Be*-Pulvers entstand, das dann durch ein Sieb gesichtet wurde. Dieser Mörser bewährte sich insofern, als in dem Pulver keine Verunreinigungen durch das Mörsermaterial beobachtet wurden. Das Pulver wurde mit etwas Zaponlack angerührt und entweder zu einer Tablette von etwa 10 mm Ø und 0,5 mm Dicke oder durch eine Düse von etwa 0,5 mm Ø zu einem Stäbchen gepreßt. Da die Messungen an diesem Präparat nahelegten, daß dieses Pulver nicht feinkörnig genug war, wurde versucht, aus dem gestoßenen Pulver durch Schlemmen die kleinsten Teilchen auszusondern. Das gelang nicht, da die Teilchen, wenn sie auch zerstoßen waren, offenbar durch das Klopfen zusammengepreßt waren und diese Bindung bei Anwendung einer chemisch genügend inaktiven Flüssigkeit (Benzin) nicht gesprengt wurde. In Amylacetat ließ sich das Pulver schlämmen, das ausgeschlämpte Präparat war aber verunreinigt. Durch Darstellung von *Be* nach dem Wöhlerschen Verfahren wurde ebenfalls zwar feines, aber unreines Beryllium erhalten. Schließlich wurde dazu übergegangen, Berylliumspiegel durch Verdampfen in einem Wolframschiffchen im Vakuum herzustellen (so dick, daß die Spiegel gerade noch durchsichtig waren, Dicke geschätzt auf 10^{-5} cm), und diese dann abzukratzen. In einem Falle wurde, um eine Regelung sicher zu vermeiden, eine Mattscheibe als Grundlage genommen. Die so erhaltene Substanzmenge reichte zwar nicht aus, um daraus ein Stäbchen oder eine Tablette zu pressen, sie konnte aber in feine Glasröhrchen²⁾ von etwa 1 mm Ø (Mark-Röhrchen) lose eingefüllt werden, die dann abgeschmolzen wurden.

2. Absolutmessungen. Diese konnten wegen der erforderlichen Materialmenge direkt nur mit dem gestoßenen Pulver ausgeführt werden.

1) Da vor einiger Zeit ein zusammenfassender Bericht über Atomfaktoren erschienen ist, glauben wir hier auf alle allgemeineren Erläuterungen verzichten zu können. Vgl. W. Ehrenberg und K. Schäfer, Bericht über Atomfaktoren. *Physik. Z.* **33** (1932) 97.

2) An einem Röhrchen wurde die Wandstärke zu etwa 3μ bestimmt.

Sie wurden an dem in Tablettenform gepreßten Material mit dem Ionisationsspektrometer vorgenommen.

Von dem Ionisationsspektrometer ist zu erwähnen, daß wie üblich Kammer und Präparathalter um dieselbe Achse drehbar und daß die Stellungen an einem gemeinsamen Teilkreis abzulesen waren. Das ganze Spektrometer stand auf einer Grundplatte, in die eine Rille eingedreht war, so daß es um seine Achse gedreht werden konnte; dies erleichterte die Einstellungen sehr. Mit dieser Grundplatte war durch einem Träger das Faden-Elektrometer fest verbunden, so daß es über dem Spektrometer in der Verlängerung der Achse stand. Der Präparathalter konnte durch einen Motor mit geeigneter Übersetzung mit konstanter Winkelgeschwindigkeit gedreht werden. Die Ionisationskammer war mit Argon von Normaldruck gefüllt.

Um einen genügend großen Intensitätsbereich überbrücken zu können, konnte zwecks Verringerung der Empfindlichkeit ein Kondensator der Ionisationskammer parallel geschaltet werden.

Bei der Messung des Ionisationsstromes bewährte es sich, die Zeit, in der der Elektrometerfaden einen bestimmten Ausschlag erreichte (und die evtl. nötig war, um den Kristall um einen bestimmten Winkel zu drehen), mit der Zeit zu vergleichen, in der der Faden unter dem Einfluß eines an konstanter Stelle aufgestellten Gamma-Präparates den gleichen Ausschlag erreichte. Dieses Verfahren machte die Messungen nicht nur von einer Eichung des Elektrometers unabhängig, sondern erübrigte auch eine Eichung des Kondensators.

Vor der Messung an den Pulverpräparaten wurde das Reflexionsvermögen eines Kalkspatkristalls für $CuK\alpha$ und $MoK\alpha$ -Strahlung mit durch Kristallreflexion vormonochromatisierter Strahlung zu

$$\frac{E\omega}{I} = 13,5 \text{ für } Mo\text{-Strahlung}$$

$$\frac{E\omega}{I} = 16,6 \text{ für } Cu\text{-Strahlung}$$

bestimmt.

Die Messungen an dem Pulverpräparat wurden aus Intensitätsgründen mit nicht vormonochromatisierter Strahlung vorgenommen, indem abwechselnd die Leistung der $K\alpha$ -Linien der einfallenden Strahlung mit dem Calcitkristall und die Intensität der Interferenzen des Be -Pulverpräparates (und die des kontinuierlichen Untergrundes) bestimmt wurde.

Es ergab sich übereinstimmend für $CuK\alpha$ - und $MoK\alpha$ -Strahlung als F -Wert für die (101)-Interferenz des Berylliums 1,42, mit einem Fehler von weniger als 1%, und für (002) mit einem sehr viel höheren Fehler $F = 1,45$. Unter Berücksichtigung des Wallerschen Wärmefaktors erhöhen sich diese Werte auf 1,47 und 1,50.

Diese Werte waren erstaunlich nicht nur dadurch, daß sie etwa 15% unter dem von Hartree angegebenen Wert¹⁾ lagen, sondern auch dadurch, daß der F -Wert für (101) kleiner war als der von (002).

1) Theoretische F -Werte für Be verdankte ich einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Dr. Hartree.

Eine Kontrollmessung an feinem *Al*-Pulver für (002) ergab den von Bearden angegebenen Wert.

3. Photographische Messungen. Wegen der niedrigen Ordnungszahl seiner Atome ist das Verhältnis der Intensität der Interferenzen zur Intensität des Streuhintergrundes bei Beryllium sehr ungünstig. Bei dem Spiegelpräparat erschwerte noch die Kleinheit der vorhandenen Substanzmenge die Aufnahmen.

Die meisten Aufnahmen wurden daher mit einer Kammer von besonders großem Radius (9,5 cm) gemacht, und zwar mit *CuK α* - und *MoK α* -Strahlung. Bei *Mo*-Strahlung, deren Verwendung zur Gewinnung der Werte für die hohen Ordnungen unvermeidlich war, mußte durch Kristallreflexion monochromatisiertes Licht verwendet werden, um die Aufnahmen brauchbar zu erhalten. Es wurde übrigens auch hier nirgends ein Unterschied zwischen den mit *Mo*- und den mit *Cu*-Strahlung gefundenen *F*-Werten festgestellt. Die Filme wurden mit einem (nichtregistrierenden) Rosenberg-Photometer sowie mit einem Kochschen Registrierphotometer¹⁾ ausgemessen.

Die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt. Die ausgezogene Kurve stellt die Hartreeschen theoretischen Werte für *Be*, die unterbrochene die Werte *Be*⁺⁺ dar. Die Kreuze bezeichnen die mit dem gestoßenen Pulver erhaltenen Werte, wobei der Wert für (101) gemäß der Absolutmessung gleich 1,47 gesetzt wurde. Die Kreise bezeichnen die mit dem Spiegelpräparat erhaltenen Werte, wobei für (103) der Wert des gestoßenen Pulvers adoptiert wurde. Zur Auswertung der Intensitätsmessungen wurden für das *Be*-Gitter die Werte $a = 2,28$, $c/a = 1,58$ zugrunde gelegt²⁾. Der Wallersche Temperaturfaktor wurde berücksichtigt.

4. Diskussion der Ergebnisse. Da an dem gestoßenen Pulver ein Punkt absolut gemessen ist, ist der ganze Verlauf absolut festgelegt. Der nichtmonotone Verlauf der gemessenen Punkte bei kleinen Werten von $\sin \theta/\lambda$ liegt völlig außerhalb der Meßfehler, ist aber mit keiner möglichen Vorstellung über den Atomfaktor vereinbar. Es liegt daher nahe, diesen Verlauf sowohl wie die absolute Abweichung von der Hartreeschen Kurve auf primäre Extinktion zurückzuführen. In der Tat gelingt es, unter Anwendung der Darwinschen Korrektionsformel, die gemessenen Werte recht gut der theoretischen Kurve anzugleichen, unter der Annahme, daß die wirksamen Berylliumteilchen Tablettenform haben, so daß sie in der Richtung der hexagonalen Achse eine Länge von etwa $3,5 \cdot 10^{-4}$ cm und quer dazu einen Durchmesser von etwa $8,5 \cdot 10^{-4}$ cm haben. Eine solche

1) Für die Genehmigung zur Benutzung des Hamburger Photometers habe ich Herrn Prof. Dr. Koch zu danken.

2) Es mag erwähnt werden, daß hier den gemachten Aufnahmen nicht ein Achsenverhältnis 1,58, sondern das Verhältnis 1,569 entsprach, und zwar bei beiden Präparaten. Da die Aufnahmen unter dem Gesichtspunkt der Intensitätsmessungen und nicht unter dem von Präzisions-Gitterbestimmungen gemacht worden sind, kann dieser Wert natürlich nicht als zuverlässig angesehen werden. Immerhin konnte keine Fehlerquelle für diese Abweichung gefunden werden. Äußere Umstände verhinderten eine Kontrolle dieses Befundes mittels eigens zu diesem Zweck gemachten Aufnahmen. Für *a* wurde 2,281 gefunden.

Form ist bei den Spaltungseigenschaften der meisten hexagonalen Kristalle nicht unplausibel. Die Größe des Korrektionsfaktors nimmt mit wachsender Ordnung rasch ab, er ist für (103) nur noch 2%. Die höheren Ordnungen sind also praktisch von der Extinktion nicht mehr betroffen. Bei den Punkten (021) und (112) ist die Meßgenauigkeit herabgesetzt, da diese Interferenzen sehr nahe beieinanderliegen.

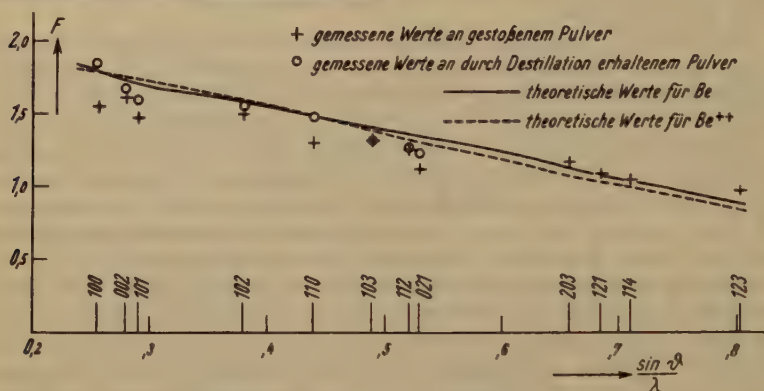


Fig. 1. F -Werte von Beryllium.

Zur Kontrolle dieser Annahme wurden die Versuche mit dem Spiegelpräparat ausgeführt, bei dem aus Herstellungsgründen Extinktion ausgeschlossen werden konnte. In der Tat zeigen diese F -Werte einen wesentlich glatteren Verlauf. Bei den geringen Substanzmengen erschien es hoffnungslos, die Messungen über das Gebiet der Cu -Strahlung auszudehnen. Sie wurden deshalb ihrem Absolutwert nach an den Punkt (103) der anderen Messungen angeschlossen, wodurch sicher kein Fehler entsteht, der die Meßgenauigkeit dieser Werte überschreitet.

Als wirkliche F -Werte für das Be im metallischen Zustand sind also, soweit vorhanden, die durch Kreise gekennzeichneten Punkte, darüber hinaus die durch Kreuze bezeichneten anzusehen.

Die theoretischen Kurven für Be und Be^{++} unterscheiden sich im Gebiete niedriger Werte von $\sin \theta/\lambda$ nur innerhalb der Meßfehler. Bei großen Werten von $\sin \theta/\lambda$ wächst aber die Differenz auf etwa 5%. Obwohl eine zuverlässige Abschätzung der Meßgenauigkeit außerordentlich schwer ist, scheint die bessere Übereinstimmung der gemessenen Werte mit der Kurve für Be , in Übereinstimmung mit den neueren Vorstellungen über den metallischen Zustand, dafür zu sprechen, daß der Zustand der beiden L -Elektronen mehr dem im Be -Atom als dem freier Elektronen ähnelt. Die Abweichung der gemessenen Punkte von den für Be berechneten liegt innerhalb der Meßfehler.

Die Untersuchung wurde im Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule in Stuttgart ausgeführt. Herrn Prof. Glocker habe ich für die Anregung zu dieser Arbeit, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für materielle Unterstützung zu danken.

Eingegangen am 11. Mai 1934.

Über eine Mangan-Silicium-Legierung vom Wolfram-Typ (42-Typ).

Von Fritz Laves in Göttingen.

Im System $Mn-Si$ existiert bei etwa 25 Atomprozent Si eine Phase, welche den Strukturtyp des Wolframs (kubisch raumzentriertes Gitter) aufweist. Die Phase wird als Substitutionsmischkristall einer im reinen Zustande instabilen kubisch raumzentrierten Mangan-Modifikation aufgefaßt.

Im vorigen Jahre wurde fast gleichzeitig von zwei verschiedenen Seiten das System Mangan-Silicium untersucht. B. Borén¹⁾ untersuchte es röntgenographisch, R. Vogel und H. Bedarff²⁾ thermisch. Die beiden Untersuchungen führten zu verschiedenen Ergebnissen:

B. Borén fand die
Verbindungen



R. Vogel und H. Bedarff fanden die
Verbindungen



Dankenswerterweise stellte mir Herr Professor Vogel und Herr cand. chem. H. Bedarff mehrere der von ihnen erschmolzenen Legierungen für röntgenographische Untersuchung zur Verfügung. Die sehr schön ausgebildeten Kristalle der Verbindung Mn_5Si_3 eigneten sich vorzüglich zu Dreh- und Schwenkaufnahmen. Diese Aufnahmen zeigten, daß Gitterkonstanten, Symmetrie und Intensitäten der Reflexe mit den Angaben Boréns über die Verbindung Mn_3Si übereinstimmten. Die von Borén als Mn_3Si bezeichnete Phase ist also vom kristallstrukturellen Standpunkte identisch mit der Phase Mn_5Si_3 von R. Vogel und H. Bedarff.

Als nächstes wurde die von Vogel und Bedarff als Mn_3Si angesprochene Verbindung untersucht. Anschliffbilder dieser Legierung finden sich in der zitierten Arbeit von Vogel und Bedarff. Untersuchungen mit polarisiertem Licht zeigten, daß sich diese Legierung, im Gegensatz zu der stark anisotropen hexagonalen Mn_5Si_3 -Phase, völlig isotrop verhielt. Pulverdiagramme ließen sich kubisch indizieren, und zwar ergab sich aus einem mit $NaCl$ geeichten Film die Gitterkonstante

$$a = 2.85 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

Die gefundenen Indizes (110), (200), (211), (220), (310) zeigten die Auswahlregel des raumzentrierten Translationsgitters.

Mit Hilfe der pyknometrisch bestimmten Dichte 6.81 bestimmt man die Anzahl der Atome pro Zelle zu

$$Z = 1.98 \approx 2$$

1) B. Borén, Ark. Kem. Mineral. Geol. 11 A (1933), Nr. 10.

2) R. Vogel u. H. Bedarff, Arch. Eisenhüttenwesen 7 (1933) 423.

Die Phase Mn_3Si nach Vogel und Bedarff erwies sich also als

A2-Typ (Wolfram-Typ = raumzentriert kubisches Gitter)

mit statistischer Verteilung der Mn - und Si -Atome.

Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß neben den starken kubisch indizierbaren Linien eine Reihe sehr schwacher anderer Linien beobachtet wurde. Diese schwachen Linien konnten aber als von Verunreinigungen herrührend nachgewiesen werden. Es gelang nämlich, insbesondere nach 2tägigem Tempern im evakuierten Quarzrohr bei 1000° ausgezeichnet nach dem Oktaeder spaltende Einkristallstücke zu isolieren, von welchen Drehaufnahmen gemacht werden konnten, welche das obige aus den Pulveraufnahmen gewonnene Resultat bestätigten. Trotz längerer Belichtungszeiten konnten keine Anzeichen für eine Überstruktur gefunden werden, so daß also auch die Einkristallaufnahmen für die Annahme statistischer Verteilung von Mn und Si sprechen. Dieser Befund, daß die Phase Mn_3Si den Strukturtyp des Wolframs besitzt mit (jedenfalls vorwiegend) statistischer Verteilung der Mn - Si -Atome, läßt es zweckmäßig erscheinen, die Phase Mn_3Si nicht als Verbindung aufzufassen, sondern als Mischkristall; und zwar als Substitutionsmischkristall einer in reiner Form nicht existierenden kubisch-raumzentrierten Mangan-Modifikation. In ähnlicher Weise, wie man durch Temperaturänderung instabile Modifikationen zu stabilen machen kann, wird hier durch Konzentrationsänderung die kubisch raumzentrierte Manganmodifikation stabil gemacht. Auch beim Eisen hat das Silicium die gleiche Eigenschaft. Je höher in Fe - Si -Mischkristallen der Si -Gehalt ist, desto mehr wird das Temperatur-Existenzgebiet der kubisch flächenzentrierten γ -Eisenmodifikation eingeengt, so daß oberhalb von etwa 5 Atomprozent Si nur noch die kubisch raumzentrierte Eisenmodifikation stabil ist (α -Eisen nimmt bis zu 30 Atomprozent Si in seinem Gitter auf).

Um die Differenzen, die zwischen den Ergebnissen von Borén einerseits und Vogel-Bedarff andererseits bestehen, zu erklären, wird man wohl annehmen müssen, daß das Auftreten der von Vogel und Bedarff Mn_3Si genannten Phase, welche von Borén in seiner Untersuchung nicht gefunden wurde, an die Existenz geringer Verunreinigungen geknüpft ist. Während Borén mit reinstem im Hochvakuum destilliertem Mangan arbeitete, wurde von Vogel und Bedarff ein Mangan benützt, welches etwa 3% Verunreinigungen (im wesentlichen Oxyd, Fe und Al) enthielt. Welche der Verunreinigungen für das Auftreten der kubisch raumzentrierten Phase verantwortlich zu machen ist, konnte nicht festgestellt werden, da uns bislang die Beschaffung reinsten Mangans nicht gelang.

Um sicher zu sein, daß die Phase Mn_3Si wirklich größenordnungsmäßig die geforderte Zusammensetzung hatte, wurden von dem Material 2 Analysen gemacht:

	1.	2.	Mn_3Si theor. Wert	Mn_3Si_2 theor. Wert
Si	15,7	16,3	14,6	23,5
Mn	79,0	80,2	85,4	76,5
Fe	2,5	2,0		
Summe	97,2	98,5	100,0	100,0

Die Analysen wurden von Herrn cand. chem. Dietzel unter Leitung von Herrn Dr. Krings, dem Vorsteher des anorganisch-chemischen Laboratoriums im allg. chem. Inst. d. Göttinger Universität ausgeführt. Beiden Herren möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken. Daß die Analysensumme so weit unter 100 zurückbleibt, wird einerseits auf Mn -Oxydbildung während des Schmelzprozesses, andererseits auf die oben erwähnten Verunreinigungen des Ausgangsmaterials zurückzuführen sein.

Mineralogisches Institut der Universität Göttingen.

Eingegangen den 16. Mai 1934.

A Note on the Density and Crystal Structure of Sodium Carbonate Monohydrate, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$.

By M. Y. Colby and J. P. Harper, The University of Texas, Austin, Texas.

Crystals of $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ with natural faces of the types $\{201\}$ and $\{001\}$ were grown from a water solution at about $73^\circ C$. The density of several specimens was determined and an average of these values was found to be 2.25 gm/cm^3 . Heretofore this density has been given by P. Groth (Chemische Krystallographie) as $1.5\text{--}1.6$ and as 1.55 gms/cm^3 in the International Critical Tables. After measuring the lattice constants of the crystal the density was calculated to be 2.25_9 gms/cm^3 .

From the data of six oscillation photographs taken in the usual manner with MoK_α radiation it was found that the unit cell contains four molecules and has the dimensions

$$a = 10.72_1 \text{ \AA} \quad b = 6.44_0 \text{ \AA} \quad c = 5.24_4 \text{ \AA}.$$

The crystallographic observations show that this crystal has an orthorhombic space lattice and holohedral symmetry. All types of planes (hkl) (indices other than zero) were observed on the oscillation photographs. This shows that the space group falls in the range $2D_2\text{--}1$ to $2D_2\text{--}16$. Reflections from planes ($h k 0$), ($0 k l$) and ($h 0 l$) of all types were observed. This limits the space group to $2D_2\text{--}1$. The planes ($h 0 l$) appeared for h even l even or odd, but with h odd appeared only for the higher values of h .

A complete determination of the parameters of the constituents of this crystal is in progress and will be published later.

Crystal Structure Laboratory, University of Texas, Austin, Texas.
March 29, 1934.

Received May 23th 1934.

Bücherbesprechungen.

Kursus der Kristallometrie von Dr. V. Goldschmidt. Aus dem Nachlaß herausgegeben von Dr. H. Himmel und Dr. K. Müller. Gebrüder Borntraeger. Preis geh. RM. 10.—; geb. RM. 11.50.

In vierzigjähriger Arbeit hat V. Goldschmidt zu seiner Methode der Kristallmessung und -beschreibung einen Apparat geschaffen, der hinsichtlich Umfang und Vollständigkeit als einzigartig bezeichnet werden muß. Es fehlte ihm jedoch bisher eine zusammenfassende Darstellung des Handwerklichen und auch diese Lücke ist nun durch das Erscheinen des »Kursus« ausgefüllt worden. Wie aus der Einleitung hervorgeht, wurde das Werk in allen wesentlichen Teilen von Goldschmidt selber vollendet, doch haben seine Mitarbeiter H. Himmel und K. Müller dem Ganzen eine pietätvolle Revision zukommen lassen. Sie übergeben der Fachwelt diese, zwar ganz spezielle, aber umfassende Kristallometrie, aus der die feine pädagogische Ader Goldschmidts aufs deutlichste hervortritt, in einer von allen Breiten befreiten Form, die ihr die größtmögliche praktische Brauchbarkeit sichern wird.

Zur Charakterisierung der theoretischen Grundlage der erläuterten Methode mag diese als »Koordinatenkristallographie« bezeichnet werden. Das ist allerdings die Kristallographie zum guten Teil überhaupt, doch trifft dies hier in einem speziellen Sinne zu, der auf zwei Hauptmomente zurückzuführen ist. Das eine ist in dem rechtwinkligen Koordinatensystem gegeben, das aus der besonderen Art der Winkelmessung hervorgeht, und als Grundlage der Behandlung aller Kristallsysteme eine wesentliche Rolle spielt. Das andere erscheint in der quasi zweidimensionalen Betrachtungsweise, die eine notwendige Folge ist der weitgehenden Identifizierung des Kristalls mit seinem gnomonischen Projektionsbilde, in der gewisse bevorzugte Richtungen im Sinne von Ordinaten und Abszissen verwendet werden. Daß dem System unter diesen Umständen nur eine beschränkte »Natürlichkeit« anerkannt werden kann, ist einleuchtend. Über die praktischen Vorteile der Methode wird man allerdings kaum zweier Meinungen sein können, und es stellen die Meßmethoden wie die nachträgliche Verarbeitung ihrer Ergebnisse wohl den raschesten und geschlossensten Arbeitsgang dar, der dem Kristallographen bei der morphologischen Kristalluntersuchung heute zur Verfügung steht. Noch vielseitiger als im Buche angegeben kann allerdings die Methode gemacht werden, wenn die stereographische Projektion mit ihren unvergleichlich einfacheren Möglichkeiten der Transformation und der Winkelmessung in ausgiebigerem Maße herangezogen wird, als das hier geschehen ist.

Einige kleine Druckfehler bleiben noch zu korrigieren, so vor allem in einer Gleichung auf S. 135, wo $\frac{p_0}{r_0}$ statt $\frac{q_0}{r_0}$ steht.

R. L. Parker.

Ideal- und Realkristall.

Als der Unterzeichnete im Mai 1933 fast gleichzeitig von Dr. H. E. Buckley und Prof. M. J. Buerger zwei Manuskripte über die Frage der Mosaikkristalle erhielt, schien es ihm wünschenswert, die in der »Zeitschrift für Kristallographie« bis jetzt wenig diskutierte Frage in einem Sonderheft beleuchten zu lassen. Zweck dieses Heftes sollte sein:

1. eine Darstellung verschiedener Standpunkte zu dem gesamten Fragenkomplex,
2. eine erste Diskussion mit dem Ziel, Abklärung zu schaffen, soweit dies zur Zeit möglich ist.

Es wurden einige Institute und Forscher angefragt, ob sie sich an diesem Hefte mit einem Diskussionsbeitrag beteiligen würden. Von allen Seiten ist Zustimmung erfolgt; Herr Prof. Zwicky, dessen Untersuchungen naturgemäß im Mittelpunkt mancher Darstellung stehen, läßt seinerseits auf zusammenfassende, demnächst erscheinende Artikel in der Kolloid-Zeitschrift, Metallwirtschaft und Review of modern Physics verweisen.

Den Mitarbeitern wurden in Abschrift die Beiträge:

M. J. Buerger, The lineage structure of crystals

Harold E. Buckley, On the mosaic structure in crystals

zur Orientierung zugestellt.

Da sich der Eingang der Manuskripte etwas verzögerte, wurde von einem weitem Austausch der Beiträge vor dem Druck abgesehen. Außerdem wurden die in der Zwischenzeit eingegangenen, analoge Fragestellungen betreffenden Arbeiten von D. Balarew und G. Kalb dem Sonderheft angegliedert. Da die theoretischen Ansichten der Mitarbeiter zum Teil weit auseinandergehen, wird in einem der nächsten Hefte der Z. Kristallogr. für sachliche Diskussion und zur Beseitigung von Mißverständnissen Raum zur Verfügung gestellt. An dieser Diskussion kann sich selbstverständlich jedermann beteiligen, doch muß, da die vorliegenden Arbeiten reichlich Literaturhinweise bringen, von »geschichtlichen Rückblicken« abgesehen und der Umfang der Beiträge auf die Größenordnung beschränkt werden, wie sie gedruckten Diskussionsbemerkungen bei Vorträgen zukommt. Die erhaltenen Bemerkungen zu den in diesem Heft vorliegenden Arbeiten werden in Kleindruck als Ganzes erscheinen ohne einzelne Titelüberschriften, jedoch unter Voranstellung des Autornamens,

genau wie dies in Verhandlungsberichten zu geschehen pflegt. Sie sollen beim Unterzeichneten spätestens am 1. April 1935 eingehen. Die Redaktion besorgt die Zusammenstellung und stellt vor dem Drucke allen Beteiligten die Bemerkungen zu, so daß zur Förderung der Abklärung das Prinzip von Rede und Gegenrede aufrecht erhalten werden kann.

Die nachstehenden Arbeiten tragen unzweifelhaft, sei es durch Mitteilung experimenteller Befunde, sei es durch zusammenfassende Darstellung und kritische Beleuchtung früherer Publikationen, wesentlich dazu bei, die Frage der Beziehungen von Ideal- und Realkristall besser zu übersehen. Der Kristallograph und Mineraloge, dem die Phänomene der heterogenen Oberflächenbeschaffenheit, der Ätzfigurenbildung, des häufig lamellaren, gedrillten oder skelettartigen Baues, der Bildung von Kristalliten, der chemischen Verunreinigung der Kristalle, der Abhängigkeit der »Güte« der Kristalle von der Entstehung, täglich entgegentreten, hat sich vielleicht nicht ganz mit Unrecht verwundert, wie wichtig diese Dinge plötzlich geworden sind, weil die Erforschung des kristallinen Zustandes heute große Kreise beschäftigt, denen Einzelkristalle selten zugänglich waren. Ihm erscheint in erster Linie die Nomenklaturfrage revisionsbedürftig, da sie kaum der Gesamtmannigfaltigkeit Rechnung trägt und andererseits vielleicht Abweichungen von einem »Ideal« schon als wesentlich ansieht, die gegenüber jeder mathematischen Theorie, die mit starren Punkthaufen rechnet, vorhanden sein müssen. Es freut ihn aber auch, wie sehr zwei Lieblingsbeschäftigungen des Kristallographen, die »Kristallzüchtung« und der »Vergleich der Kristallbeschaffenheit« heute ganz anders eingeschätzt werden als früher. Denn immer wird eine Grundfrage bleiben: wie weit können wir das Ideal erreichen und welches sind hierfür die Bedingungen.

P. Niggli.

The Lineage Structure of Crystals.

By

M. J. Buerger, Massachusetts Institute of Technology.

(With 24 figures.)

Abstract.

In general, crystals are internally partitioned by discontinuities in such a way that the entire structure is continuous but branched. Evidence for this may be very plainly had in zinc single-crystals grown by the Bridgman method. These are shown by etching and other means to be essentially filled-in dendritic frameworks. This lineage structure is not peculiar to dendritic crystals alone, for a complete gradational series can be traced from dendrites through "parallel intergrowths", through crystals with multiple terminations, through crystals with so-called "mosaic imperfections" to apparently perfect crystals. In crystals having a good cleavage, all of the multiple terminations of the above series can be found to have corresponding multiple cleavage orientations in the crystal interior giving rise to a mosaic cleavage surface, but the crystal structures of each termination and mosaic cleavage patch can be shown to be branches of the same continuous crystal structure.

This lineage structure offers a basis for understanding the so-called "mosaic structure" in general, and the particular observations of block structure by Adams and Coker on minerals, as well as the sheet structure of zinc and cadmium crystals by Straumanis. Additional observations are given on the lineaged nature of spectroscopically pure zinc crystals. Straumanis' zinc-cadmium sheet intergrowths are also manifestations of this feature. The lack of perfectly parallel orientation in lineages accounts for Darwin's "imperfect crystal" and the observed decrease in X-ray extinction, excellent experimental evidence for which has been provided by Leonhardt and by Barret and Howe. Extinction does not depend entirely on crystal species but partly, at least, on growth conditions. The results of Dean and his associates on the electrical conductivity as well as the gas absorption of galena are required by lineage structure, as are also the presence of water in wet rocksalt, recently demonstrated by Barnes. Interlineage discontinuities are the locus of voids. In some cases these cavities house samples of the solutions from which minerals have been deposited. The voids give rise to the well-known deficient values of experimental densities. Goetz's alleged evidence for "block phase" probably really has its origin in incompletely melted lineage cores. The hardening universally attending plastic deformation must result, at least partly, from forcing the gliding planes of a lineage over the corresponding plane of its neighbors with which it does not register, and with which it is not even exactly parallel. Interlineage solvents and high temperatures reduce the interlineage resistance to gliding due to local recrystallizing action. Variable interlineage resistance allows gliding to occur locally and gives rise to visible slip striae.

Introduction.

The writer has recently called attention to the fact that, in general, actual crystals have internal partitions in the form of lattice disconti-

nuities¹). A number of papers appeared about the time of publication of the writer's article or subsequent to it, describing phenomena which seem to have explanations in this type of crystal imperfection. The discontinuities appear to give adequate explanations, as well, for a number of better known phenomena connected with crystals. In addition, certain new data are at hand which extend the significance of this particular kind of crystal imperfection. The present paper is therefore offered in an attempt to bring together these scattered evidences, and to present a more or less consolidated theory of crystal lineages.

Crystal Lineages.

Perhaps the best approach to crystal lineages is to describe the imperfection in rather ideal form, and then subsequently show by both direct and indirect evidence that material crystals actually contain an internal structure of essentially this nature. Dogmatically, for the moment, then, we may describe an actual crystal as follows:

A crystal is an arrangement of atoms having a regularity or periodicity with respect to the integral subdivisions of a three-dimensional coordinate system — its space lattice. In small crystals, say crystals of submicroscopic dimensions, this coordinate system is continuous in all directions, and approaches a straight line coordinate system (fig. 1A). This corresponds with the ordinary concept of a crystal. In larger crystals, however (say, crystals large enough for ordinary observations and physical tests), the coordinate system is in general complicated by being internally discontinuous in certain respects. The discontinuities are due to the fact that the meshwork of the coordinate system is not solid, but branched.

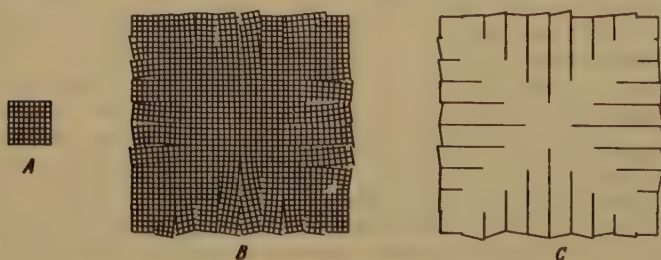


Fig. 1.

A simple diagrammatic representation of this structure as it would appear in a two-dimensional crystal is given in fig. 1B. It will be

1) Buerger, M. J., The significance of "block structure" in crystals. *Amer. Mineralogist* 17 (1932) 177—191.

noted there that, in normal development, the crystal is solid, in the sense that there is no essentially large amount of space unoccupied by crystalline matter within the ordinary boundaries of the crystal. In certain abnormal developments (dendritic crystals, for example), there is space between the branches which is unoccupied, at least by the crystal under consideration. In normal development the two-dimensional crystal would appear to the eye as indicated in fig. 1C — a partitioned single crystal. Since the lattice at any point is a direct descendent of the lattice of the nucleus, it is appropriate to call each branch of the material crystal structure associated with the lattice branch, a *lineage*. A crystal of ordinary dimensions is thus a collection of lineages descending branch-wise from the original nucleus. If the crystal is of solid appearance, it may be said to be partitioned by lineage boundaries.

It is obvious that each lineage is based on, not an ideal straight line lattice — for in this case the lattice in one branch would be continuous with the lattice in a neighboring branch, and the discontinuity would cease to have any existence — but each lineage is based, rather, upon a slightly distorted lattice. It would be still more accurate to say that the lattice of a lineage is slightly distorted because it is the system of coordinates to which the slightly distorted structure of the lineage is referable.

As a matter of fact, the picture of lineages presented by fig. 1B is much too simple. In the first place, actual crystals require three dimensions, which complicates the nature and pattern of the lineages. Essentially, however, the two dimensional picture has a close analogue in three dimensions. In the second place, and probably as a consequence of the third dimension, in an actual crystal each major lineage may, and does, split into sub-lineages, which, in turn, may further split into still other lineages, etc., exactly as the branch of a tree subdivides repeatedly, eventually to form the smallest twigs.

Since the individual lineages are distinct from one another at the terminal ends, each termination is related to another termination, so far as its shape development during growth is concerned, no more closely than the individual crystals of a polycrystalline aggregate. It follows that, under appropriate circumstances, each may appear with an individual crystal termination, the habit of each termination corresponding with the habit of the crystal as a whole.

A cross section of a lineaged crystal would give the appearance of a patchwork or mosaic of sub-units in almost parallel orientation. In view of the fact that each lineage is an individually distorted structure, however,

each of the patches has a lattice orientation not quite parallel with that of its neighbors.

We may now conveniently pass to a consideration of the evidence substantiating this lineage structure as described.

The Direct Evidence for Lineage Structure.

Dendritic crystals. Perhaps the most convincing approach to lineage structure in general is by way of the structure of dendritic and dendrite-like crystals. The most exaggerated examples of these branched structures are to be found in the so-called arborescent growths. These plume-like crystals form under extreme conditions of rapid or inhibited growth. With somewhat less extreme conditions, less ornate dendritic crystals form instead. Excellent examples of dendrites are to be found in some of the illustrations of ice crystals accumulated by Goldschmidt¹).

Other factors than speed and inhibition of growth, however, contribute to the conditioning of dendritic crystal habit; these will receive consideration in a later publication. It will be sufficient to note here that metal crystals grown from melts are invariably filled-in dendrites. Dendritic crystals are mentioned in almost every text-book on metallurgy or metallography, but unfortunately, are considered to be of rather abstruse academic interest and the consequences of this situation are not realized.

Fig. 2 shows the early stage of a zinc crystal grown from material of 99.95% purity²). The specimen is a polycrystalline zinc rod cooled at a

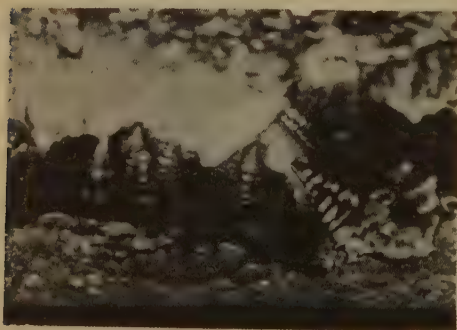


Fig. 2. Dendritic zinc crystals in contraction cavity of polycrystalline zinc rod, $\times 7$.

rate somewhat more slowly than usual for an ordinary casting. The crystals growing in the region of the final contraction cavity ("sink head") have had their growth arrested by the absence of further liquid material, and hence it is possible to study an early stage of the growth of a crystal grain in polycrystalline zinc. The early

1) Goldschmidt, V., *Atlas der Krystallformen* 1916, III, Tafeln 64-81.

2) "Horse head (spelter) slab zinc, grade A, impurities divided between Pb, Fe, and Cd.

crystal is clearly a dendrite of hexagonal fir-tree shape. Fig. 3 shows the etched surface of the polycrystalline zinc rod in a region free from cavities. The dendritic pattern can still be made out in the solid metal, so it is evident that the metal crystallizes in the following way: First, dendritic single-crystals

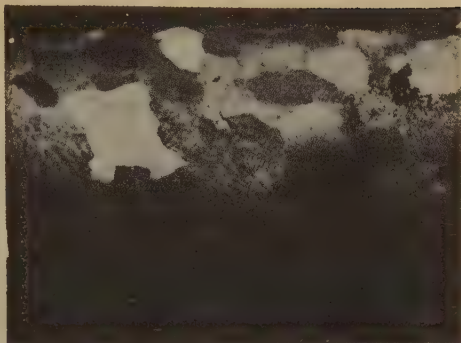


Fig. 3. Surface of polycrystalline zinc rod, etched 30 seconds with 50% HCl , $\times 3$. Central grain shows filled in dendritic structure.

by filling in these skeleton frameworks. Each dendrite finally sweeps out the metal within the boundary of its branches to form a solid grain. No one will deny that the grain is a single crystal, yet it contains discontinuities between the material which crystallized out on the adjacent branches of the original dendrite; that is, in the nomenclature introduced to cover the general case of which dendrites are only a particular example, it contains interlineage boundaries, which are the physical equivalent of intergranular boundaries.

One may suppose that this dendritic control may exist in polycrystalline materials, but that it certainly would not come up for consideration when dealing with artificial single-crystals. As a matter of fact, however, artificial single-crystals are subject to this complication in exactly the same way as are the individual single-crystals which compose the polycrystalline material. Indeed, large artificial single-crystals could probably not be easily grown if it were not for this very feature.

Proof of the lineaged nature of a zinc single-crystal is given in fig. 4. This set of photographs shows a crystal grown at a rate of $\frac{1}{4}$ inch per hour from 99.95% Zn in a graphite covered pyrex tube by the Bridgman¹⁾ method. The structure has been brought out by etching for an indefinite period (about 7 minutes) in a 50% HCl solution. Cross sections of the structure taken from a level higher than the upper limit visible in fig. 4 are given in fig. 5 and 6. The photographs show that the lineages tend

1) Bridgman, P. W., Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin. *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* 60 (1925) 305—383.

to be large and plumose near the point of origin (the original nucleus forms at the bottom) gradually becoming smaller and ornate as growth continues. The upper lineages show no obvious large side arms, but appear, in cross section, to be packed strings of hexagonaloid cross section. In crystals whose orientation brings the basal plane nearly at right angles to the specimen axis, these strings run a course part way between

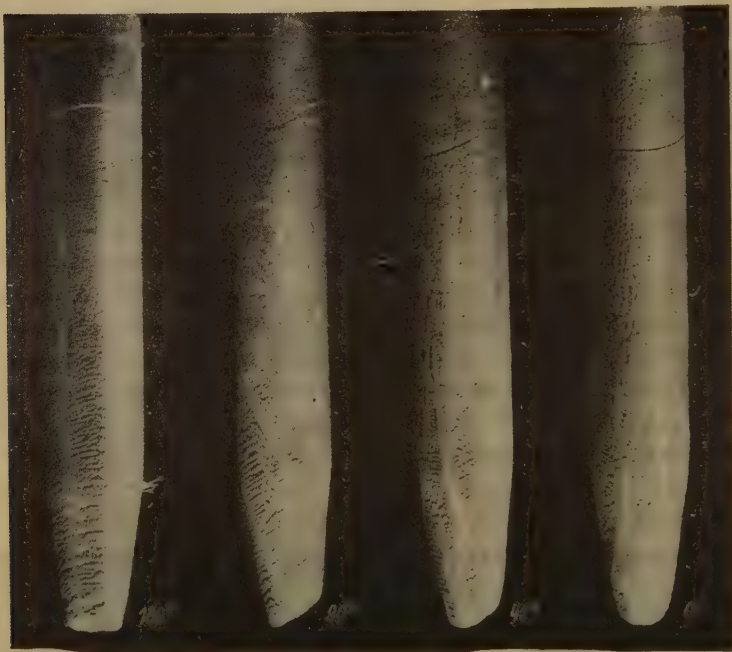


Fig. 4. Four views of zinc single crystal, etched for an indefinite period with 50% *HCl* to bring out lineage structure, $\times 1$. The oblique basal cleavage at the bottom, and the two translation-gliding slip plane traces parallel to it at the top, demonstrate the single-crystal nature of the specimen. The etch pattern indicates the numerous lines of crystal structure descent.

the *c* axis direction and the direction of the specimen axis. It appears that the normal extension of the major lineage is then parallel to the *c* axis, but that, due to the fact that the nutrient material is added mainly on one side of the *c* axis, the lineage extends in a direction which is a compromise between the natural habit and the direction of addition of further uncrystallized material. In crystals oriented so that the basal plane is

almost parallel with the specimen axis, the side arm lineages, which correspond with the boughs of the fir-tree dendrite, are the ones which comprise the threads running the length of the specimen. In this case, the



Fig. 5.

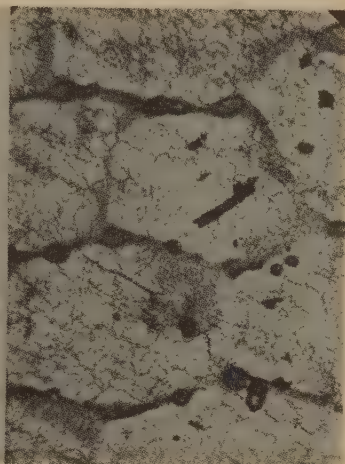


Fig. 6.

Fig. 5. Basal cleavage of the top of the zinc single-crystal shown in figure 4, etched with 50% *HCl* to bring out lineage structure, $\times 8$. The hexagonaloid individuals of the pattern are cross sections of the lineages seen as vertical elongate dareas of the 0° position of figure 4.

Fig. 6. Same as fig. 5, \times about 70.

cross section of a lineage is not hexagonaloid, as in fig. 5 and 6, but is rectangular, displaying the two-fold symmetry of this crystalline direction. The same tendency to compromise between crystallographic and growth axis is manifest.

The basal cleavage of a crystal like the one described above appears as a very perfect, mirror-like, flat plane to superficial examination. More critical study reveals that the surface is composed of smaller regions which appear plane, but which slant at very slight angles to one another. This subdivision, which appears more exaggerated in other crystal examples to be discussed, may be made out by suitable unsymmetrical illumination, and will be described further below. The continuous regions contain numerous string units as described above, grouping them into major families. In suitable instances these string units can be individually resolved within their major families by very minute differences in cleavage

angle. Further evidences of the physical discontinuity between lineages in artificial single-crystals will be found on page 246.

When each lineage comes to the end of its course by butting against the glass wall of the mold, the last drops of liquid imprisoned between strings deposit themselves on these surrounding lineages, and in thus crystallizing, contract. Interlineage pits thus result on the surfaces of single crystals grown in this manner. The pit surfaces display the habit of crystals grown in space rather than in a melt, and hence are sharp crystal faces. Since each pit is between packed hexagonaloid strings, the cross section of the pit is triangular. In rotating the single-crystal about, reflections from these pits occur practically simultaneously from all over the crystal. This is the basis of Bridgman's orientation method¹).

Non-dendritic crystals. One may be willing to concede that the partitioning of metal crystals into lineages is real enough, reasoning that this is evidently the result of the filling in of a dendritic skeleton, and therefore dependent on having a dendritic frame to begin with. In other words, a restricted survey of crystals might evoke the conclusion that lineages are the result of a dendritic start. It is the partial purpose of this paper to show that lineages are common to all crystals, and are not confined to dendrites alone. Indeed, it seems probable that dendrites are the result, not the cause of this tendency of crystals to split into lineages, occurring when the crystal is grown under certain circumstances.

A more or less gradual transition from dendrites into solid crystals which have been solid during all periods of their growth may be traced through the so-called parallel intergrowths. These are the "groups of crystals" all of whose corresponding faces are parallel, or roughly parallel, but whose bodies interpenetrate one another to various extents. All gradations of this sort of crystal "grouping" can be traced from almost disconnected "individuals" through highly interpenetrating "groups", through nests of crystals whose interpenetration is so great that the whole can better be described as a rather imperfect single crystals with multiple terminations, through obviously single crystals with more or less mosaic surfaces, through crystals whose perfection would not be questioned were one not inquisitive enough to seek imperfection in them, finally to crystals of such perfection that only a previous acquaintance with lineages make recognition of this structure possible.

Such a series of crystal habits is illustrated in fig. 7, 8, 9, 10, 11, 12 and 13. Fig. 7 shows the surface of cast bismuth, and gives a good

1) Bridgman, P. W., *op. cit.*, p. 343.

illustration of dendritic branching. Fig. 8 is a photograph of artificial Al_2O_3 . This plainly displays the occurrence in dendrites of individual crystal polyhedra in parallel position. With the exception of twinned regions, the entire assembly is a single crystal, yet it shows the surface indications of an intergrowth.

Examples of more compact parallel intergrowths are furnished by the bismuth crystals of fig. 9. These were withdrawn from a melt which was cooled more slowly than the one furnishing the dendrites of fig. 7. A crystal group which may be considered as a borderline case between parallel intergrowths and single crystals is given by the pyrite crystal from Elba shown in fig. 10. Less pronounced parallel intergrowths are seen in the Joplin galena group reproduced in fig. 11. These would ordinarily be regarded as crystals with rather pronounced mosaic imperfection. It will be noted that each major lineage, outlined by the dark shadows on the illuminated cube is further subdivided into minor lineages. Note also that each major lineage has the habit

of the crystal as a whole — cubo-octohedral. The St. Gotthard smoky quartz of fig. 12 is an example of this same "parallel intergrowth" tendency reduced to such an extent that it would probably escape attention in a superficial examination of the surface. The illumination has been arranged to greatly exaggerate the angular difference be-



Fig. 7. Dendritic surface of rapidly cooled bismuth casting. $\times 2$.

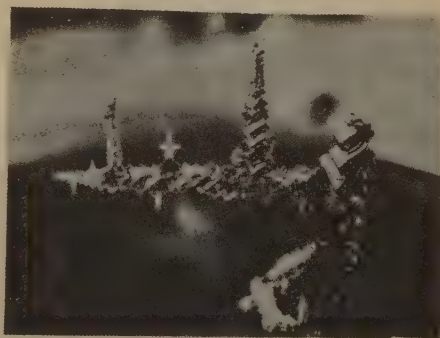


Fig. 8. Artificial Al_2O_3 dendrite, showing rhombohedrons in parallel position, $\times 5\frac{1}{2}$. Except for twinned areas, all rhombohedrons give simultaneous reflections.

tween the individual lineage surfaces. Note that in some instances the oscillation striae continue through lineage boundaries, while in others there is a change of markings at these discontinuities. A close study of other surfaces of this crystal and surfaces of other similar crystals shows

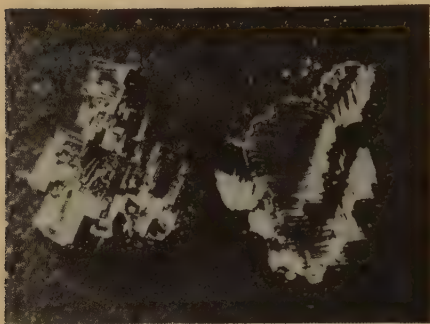


Fig. 9. Skeleton rhombohedrons of bismuth in parallel position, withdrawn from slowly cooling bismuth melt, $\times 4$.

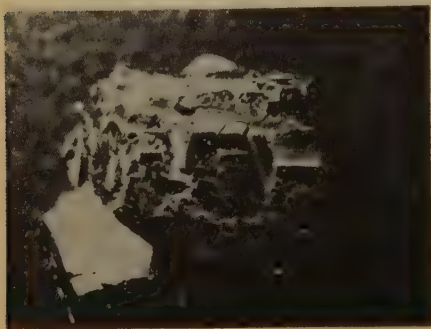


Fig. 10. Pyrite from Elba, showing multiple terminations of pyritohedral habit. $\times 4$.

that usually the orientation differences between lineages decrease toward some central region in the crystal. In many instances the differences, as well as all other indications of discontinuity, vanish, indicating a union of lineages in parent crystal stock. Fig. 13 is a photograph of an octohedral surface of a French Creek pyrite crystal illuminated so as to greatly exaggerate surface relief. The crystal is very nearly perfect; in fact, on superficial examination, it might be tentatively selected as suitable for goniometrical measurement, yet, critically illuminated, its surfaces give indications of a composite, lineaged character. This series might be closed with a piece of relatively perfect Iceland spar whose X-ray reflections are confined to a rocking angle of a few seconds of arc¹).

The crystals of the latter part of this gradational series have been loosely termed "mosaic crystals". The "mosaic" character is not only evident through the multiple terminations, but it can usually be made out in the body of the crystal if it has perfect cleavage. The cleavages usually reveal that the crystal

1) Allison, S. K., The reflection and resolving power of calcite for X-rays; *Physic. Rev.* **41** (1932) 7, 19, 20.



Fig. 11. Galena crystals from Joplin, $\times \frac{1}{2}$. The surfaces display less exaggerated multiple terminations than the pyrite crystal of fig. 10, and each termination has the cubo-octohedral habit of the crystal as a whole. Each termination is subdivided into further lineages.

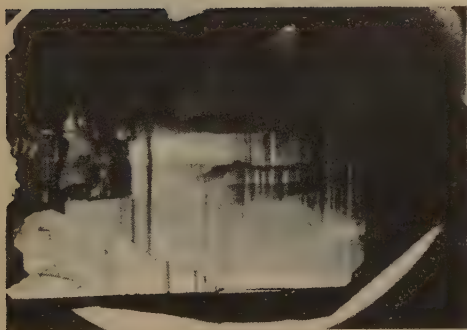


Fig. 12.



Fig. 13.

Fig. 12. Prismatic surface of quartz crystal from St. Gotthard, $\times \frac{1}{3}$. The prism is longitudinally divided into lineages. Orientation differences highly exaggerated by critical oblique illumination.

Fig. 13. Octohedral surface of pyrite octohedron from French Creek, $\times 7$. The surface relief indication of lineages is greatly exaggerated by critical oblique illumination.

is made up of sub-units, corresponding to the external crystal terminations, in almost, but not quite, parallel orientation, the cleavages of the individual sub-units making slight but real angles with one another. In very mild cases of this imperfection, (and it is practically universally present to some degree), a sharp source of light is required to bring it out.

To call these crystals "mosaic crystals" misses the point completely.

It is only accurate to apply the term mosaic to a cross section of the crystal, for in three dimensions, the mosaic "blocks" join one and the same parent crystal stock at the original crystal nucleus, the "blocks" are lineages just as surely as the branches of a dendrite are.

There are three related lines of evidence for this: First, cleavage sections of the crystal show the "blocks" to extend in directions generally radial from the center, or, at least, from some spot in the interior of the crystal — the nucleus of growth. This is illustrated in fig. 14 and 15. Second, a radial "block", followed back in the direction of the original nucleus, usually departs less and less from parallelism with its neigh-

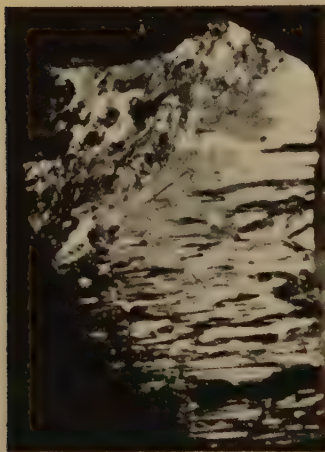


Fig. 14.

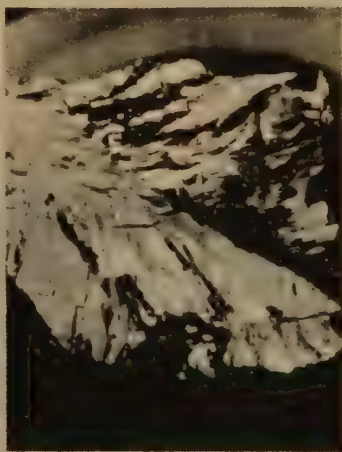


Fig. 15.

Fig. 14. Cleavage surface of sphalerite from Clausthal, showing orientation differences by critical oblique illumination, $\times \frac{1}{3}$. The central, diagonal, rather uniform zone is a trunk lineage from which the narrow, alternately light and dark ones descend. The more or less equi-dimensional patches on the other side of the trunk lineage are other descending lineages cut at a different angle.

Fig. 15. Cleavage surface of one octant of a galena cube from Bleibuir, Mechernich, $\times 2\frac{1}{2}$. The lineages descend radially from the nucleus.

boring "blocks", and finally, under appropriate circumstances, "blocks" may be seen to join neighboring "blocks" to become continuous cleavage surfaces toward the center. A photograph of this condition is reproduced in fig. 16. By "appropriate circumstances" is meant, in the correct plane in the third dimension, for, while the lineages may be seen to join one another in looking at a two dimensional analogue like that of fig. 1C, in three dimensions, the level of joining of any two lineages can only be occasionally seen in a chance cleavage level.

Thus, the "blocks" descend lineally from the nucleus in the same way that the branches of dendrites do. They can only be referred to as mosaic in cross section, for they are actually branches of the same continuous crystal structure stock.



Fig. 16. Cleavage surface of Joplin galena, showing the origin of "mosaic structure", \times about 7. The crystal structure is evidently continuous on the nucleus side, but splits into lineage branches which are discontinuous with one another and which have variable orientations on the distal side.

Observations Relating to Lineage Structure.

The foregoing observations may be regarded as *prima facie* evidence for lineage structure in crystals. Under the present heading, certain observations which have recently appeared, as well as familiar crystal behaviors will be discussed with a view to explaining these on the basis of lineage structure. This discussion may be regarded alternatively as further evidence for the reality of this structure.

Direct visual observations. Osborne and Adams¹⁾ have observed the "subdivision" of single galena crystals into lineages, but have incorrectly interpreted the slight differences in orientation as "gliding with slight rotation". This requires them to suppose that natural crystals, apparently grown in free space, have undergone gliding while surrounded by another material, since dissolved, which could transmit stresses. The fact is, however, that such an awkward explanation for orientation diffe-

1) Osborne, F. F. and Adams, F. D., Deformation of galena and pyrrhotite. *Econ. Geol.* 26 (1931) 887 and 888.

rences in the same crystal need not be called upon. Lineages, as described and explained above, can be discovered in experimentally grown crystals which have never been subjected to external deforming forces.

Straumanis¹⁾ has shown that both zinc and cadmium crystals grow by sublimation in vacuum as stacks of basal sheets of approximately .0008 mm. thickness. Crystals grown in high vacuum have a low pyramidal habit, the pyramidal surface, however, being highly striated or stepped due to the sheet structure. Crystals grown in hydrogen at pressures higher than 4 mm. of mercury are prismatic, but still have faint surface striations indicative of a similar sheet structure. This appears to be a variety of lineage structure. The correlation is especially apparent in the case of the high vacuum habit, in which case, the pyramid of sheets corresponds with the fir-tree dendrite habit exhibited by zinc crystals grown from melts (fig. 2). By filling in the almost-closed open spaces between the branches in the same horizontal plane, each whorl of branches of the melt habit becomes a sheet, corresponding with a sheet of the high-vacuum habit, and by filling in the minor openings between whorls, the whole melt-crystal takes on the general high-vacuum habit, except for layer spacing. The layer spacing is much greater in melt grown crystals, and both this and the more open dendritic habit are to be expected on theoretical grounds, as will be discussed in another paper. That actual discontinuities exist between layers is indicated by Straumanis' vaporization figures on them. Evaporation starts in individual spots and spreads laterally to form hexagonal pits. The downward velocity evidently suffers abrupt changes, for the pit opens downward in a series of discrete steps, corresponding in height with the thickness of the sheets. Other evidences of discontinuity include gliding plane spacing, which follows the lineage spacing, as discussed later. Straumanis has unfortunately correlated the sheet structure of zinc and cadmium crystals with Zwicky's secondary structure theory, but the writer has called attention to the nonexistence of such a structure²⁾.

Straumanis' studies on sublimation-grown crystals may be supplemented by some observations made by the writer on spectroscopically pure³⁾ zinc crystals grown by sublimation by the New Jersey Zinc Company. The basal surfaces of these crystals show Straumanis' sheet-

1) Straumanis, M., *Das Wachstum von Metallkristallen in Metaldampf*. I, *Z. physik. Chem. (B)* 18 (1934) 316—337; II, 19 (1932) 63—75.

2) Buerger, M. J., The nonexistence of a regular secondary structure in crystals. *Z. Kristallogr.* 89 (1934) 242.

3) Spectrographic traces of *Pb* and *Fe*. *Pb* < 0.0008%.

ing. There is, however, this complication: Instead of the single pyramidal piles of sheets described by Straumanis, the broad surfaces of these crystals have numerous piles accumulating locally as individual points of advance¹).

A photograph of a basal surface showing these is given in fig. 17. The very smallest termini have hexagonal outlines, but the larger ones are circular. These lineage tips are most apparent in parts of the crystal cluster somewhat protected from incoming vapors, as in the vapor shadow, or in the interior of the cluster. In the latter region, they grow as exaggerated individuals, accompanied by skeleton crystal edges.

It should be said that Straumanis has not exaggerated the regularity of the sheet spacing. This often gives rise to spectral effects. For the most part, the more or less irregular sheet edges permit only a rather hazy bluish diffraction (which may perhaps be correlated with the bluish appearance of fresh melt-grown single-crystals). This effect may be obtained from surfaces making slight angles with the base. Some surfaces having nearly the slants of prisms, however, are capable of giving the most brilliant spectra, varying from blue to red with change of angle of the crystal.

Although no study of the actual process of growth of these local piles of sheets has been made, a study of the entire crystal clusters suggests that the more favorably situated piles have grown so much more rapidly than their neighbors that by differential growth they have given rise to the distinct steps evident on the individual zinc crystals. A view of one of these stepped crystals is given in fig. 18. Such crystals are obviously of the same general nature as the solid crystals showing multiple termina-



Fig. 17. Basal surface of one step termination of a spectroscopically pure, zinc crystal grown by sublimation, $\times 67$. The circular hills are piles of Straumanis' sheets. Relief exaggerated by oblique illumination.

1) Straumanis' figure 4c, corresponding to rather rapid precipitation, appears to show multiple terminations of this sort growing on the same surface. Unfortunately, it is impossible to judge from a photograph whether this is real or not.

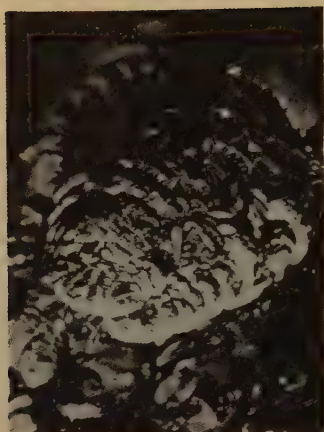


Fig. 18. Basal surface of spectroscopically pure zinc crystal grown by distillation, $\times 6$. The small bright dots on the steps in the central region of the crystal correspond with the circular lineages of fig. 17.

tions and interior partitioning discussed on previous pages. Each of the stepped zinc crystals diminishes in cross section downward, and several unite below in a small parent stalk, giving the entire aggregate a cauliflowerlike aspect. In the main, the branch crystals have the same orientation, but this is complicated by irregularities, part of which is probably due to twinning.

These considerations suggest the following lineage structures in sublimation-grown zinc crystals: First of all, even very small crystals have a fundamental structure which is somewhat similar to that of a very short, stubby fir-tree, the main crystal stock being the continuous trunk or axis, which is, in turn, continuous with plate-like branches. In larger crystals, new trunks may arise from one of the

branches and send out their own plate-like branches. The coalescence of branches thus descended from different immediate trunks may, in general, be expected to be marked by a discontinuity, in spite of more remote common origin of the crystal stock. This matter will receive attention in a subsequent paper.

Melt-grown zinc crystals may thus be said to have a lineage structure qualitatively identical with this, but with the following quantitative differences:

1. Branches are spaced farther apart along the trunk.
2. Branch planes tend to split into separate boughs.
3. Crystal edges are more rounded.

1) Straumanis, M., Über die Verteilung von Beimengungen in Zinkeinkristallen. *Z. anorg. allg. Chem.* 180 (1929) 1—40; Das elektrochemische Verhalten und die Auflösungsgeschwindigkeit von Zinkeinkristallen in Schwefelsäure. *Z. physik. Chem. (A)* 147 (1930) 161—187, especially pp. 184—186; Die Hemmung der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks durch Legierung mit Cadmium. *Z. physik. Chem. (A)* 148 (1930) 112—124; Über den Abbau von Metallkristallen durch Ätzmittel. *Z. Kristallogr.* 75 (1930) 430—448.

Etch patterns. In a series of papers, Straumanis¹⁾ has given etching evidence for what appears to be lineage structure in zinc single-crystals grown from melts under various conditions.

Single-crystals grown from melts containing appreciable amounts of impurities with which zinc forms eutectics, grow in basal sheets between which are intercalated sheets of the impurity. The resulting metal couple makes local electrolytic action especially violent in the region of the intercalations, and therefore etching reveals the structure by differential action. Similar sheeting may be brought out by etching when the impurity evidently bears other than a eutectic relation to the zinc. Etching also brings out an etch structure suggestive of the same sort of sheeting on very pure melt-grown zinc crystals.

All these sheet structures in melt-grown crystals may be correlated with the sheet structure also found visually by Straumanis, and already discussed, for crystals grown by sublimation. In the case of the very pure melt-grown crystals, the small overlapping sheets appear to correspond with the fir-tree arms of the dendrites shown in fig. 2.

Extinction and other X-ray effects. Crystals reflect X-rays better than they should if they were ideally perfect structures¹⁾. Darwin²⁾ has shown that calculated and observed reflection intensities come into harmony much better if extinction is reduced by supposing the crystal to be composed of a conglomerate of small subparallel perfect blocks. It appears from Darwin's paper that he never personally perceived the mosaic of a crystal surface, for he says that while a conglomerate of subparallel perfect crystals offers simpler mathematics, the actual imperfection of a crystal face which probably accounts for lower extinction seems to be of the nature of a warping. The writer's own observations detailed in a previous section of this paper indicate that both warping of planes and partitioning of crystals into lineages of subparallel orientation can be visually demonstrated. These, thus, provide the necessary deviations from perfection of structure to account for decreased extinction. A confirmation of this has been further provided by X-ray methods. Leonhardt³⁾ has recently described and illustrated a lack of ideal perfection in undeformed tungsten single-crystals. Utilising convergent copper *K α* radiation and stationary single-crystal wires, .03 mm. in dia-

1) James, R. W., X-ray crystallography. London 1930, p. 63—64.

2) Darwin, C. G., The reflection of X-rays from imperfect crystals. *Philos. Mag.* 43 (1922) 800—829.

3) Leonhardt, J., Über röntgenoptische Anomalien der Kristalle. *Neues Jb. Mineral., B. B.* 64A (1931) 3—7.

meter, a fine structure of the reflected doublet was made evident. The reflected lines were not straight, as would necessarily be the case if a parallel beam of X-radiation were used and the crystal rotated; rather the lines were broken, indicating an orientation deviation in the neighborhood of 15 to 20 minutes for regions some .15 mm. long. Leonhardt conceives these regions as blocks, but his photograph leaves little doubt that there is real continuity along each line of the doublet, and that the orientation change is continuous although frequently rather abrupt. This is in harmony with a lineage structure for these single-crystal wires, and is internal evidence that orientation changes occur. This X-ray experiment is analogous to the optical experiment of examining a galena crystal, say, with a cleavage surface like the one shown in fig. 15, in a sharp source of light. Rotation of the crystal, or of the light source plus the eye simultaneously about the crystal axis, brings different lineages, and different parts of the same lineage, to reflecting position.

Barrett and Howe¹) have shown that there is a fine structure to the Laue spots reflected from the interior of a vibrating quartz crystal. This they showed to be due to decreased extinction which varies from place to place within the crystal²). The results indicate an inhomogeneous strain arising from the vibrations, and may be interpreted as meaning that the quartz is internally partitioned, and the partitioning requires the mode of vibration to be complex rather than simple as in a perfect, homogeneous, flat slab. The discontinuities doubtless correspond to lineages of the type shown in fig. 10.

It should be mentioned in passing that there seems to be a prevailing impression among physicists that a crystal is "perfect" or "imperfect" in its interaction with X-rays, depending on the species of crystal. Thus, calcite is reputed to be highly perfect, rocksalt very imperfect. As a matter of fact, calcite crystals can easily be found with very obvious mosaic appearance, both on the exterior, as indicated by multiple terminations, and in the interior, as indicated by subparallel cleavage surfaces. An example of this kind of calcite is shown in fig. 19 and 20. Allison³)

1) Barrett, C. S. and Howe, C. E., X-ray reflection from inhomogeneously strained quartz. *Physic. Rev.* **39** (1932) 889—897.

2) It would be interesting to have continuous maps made of the interior condition of a crystal by a slight modification of this method. This could be accomplished by screening off, Weissenberg fashion, all reflections except one, and moving both crystal and film together so that the direct beam scans continuous strips of the crystal plate. The resulting photograph would give a map of extinction in the crystal.

3) Allison, S. K., The reflection and resolving power of calcite for X-rays *Physic. Rev.* **41** (1932) 7, 19, 20.

finds, moreover, that not only do different calcites vary with regard to perfection of orientation, but that one and the same crystal will give different values for different regions. Perfection certainly depends on other features than crystal species, although this is doubtless also a factor conditioning its control. It almost certainly depends also on the conditions of growth.



Fig. 19.



Fig. 20.

Fig. 19. Calcite rhombohedron from Missouri, with lineaged surface, $\times 1$.

Fig. 20. Cleavage surface of same calcite as in fig. 19, showing orientation differences of lineages by oblique illumination. $\times 1$.

The Interlineage Discontinuity. Dean and Koster¹⁾ have shown that the temperature coefficient of electrical conductivity of galena is best explained on the basis of some sort of intergranular boundary within a single crystal. Incidentally, their results indicate that different samples of galena of the same composition have different temperature coefficients, even with regard to sign. This rules out a regular "secondary structure"²⁾ as a fundamental cause, and suggests that the difference is due to the difference in the lineage pattern.

1) Dean, R. S. and Koster, J., The structure of galena as indicated by its electrical conductivity. U. S. Bur. Min. 1933. Included in mimeographed pamphlet entitled "Studies in mineral physics".

2) Buerger, M. S., The nonexistence of a regular secondary structure in crystals. Z. Kristallogr. 89 (1934) 242.

Dean, Gross, Brighton and St. Clair have reviewed the literature on the absorption of gases by crystals, and have, in addition, contributed data on the absorption of hydrogen sulfide by galena¹⁾ (PbS). They have shown that the absorption of gas by the mineral is not a linear function of the external surface exposed. Instead, the absorption first increases with fineness of subdivision and then falls off. This has been accounted for by the authors by supposing that galena consists of a mosaic of blocks, the interstitial surfaces of which become increasingly available for absorption with subdivision, until the size of the crystals is reduced to the order of size of the individual blocks, beyond which, further breaking gives entry to no new internal surfaces. The size of block indicated for the material they utilized was about .02 mm across. Needless to say, this same reasoning is applicable to the interstitial space between connected lineages as well as between disconnected blocks. The photographic and other visual evidence given in a preceding section of this paper shows that major "blocks", at least, are really connected lineages.

Excellent experimental evidence that absorbed material actually penetrates the body of the crystal in some way has been provided by Barnes²⁾, who was interested in the reason for the plasticity of wet rocksalt. He found that rocksalt which has been thoroughly wet and then dried externally, gave the infrared absorption band at $3\ \mu$ characteristic of water, which indicated that water still remained in the interior. Some 50 samples were tested. Barnes seems inclined to attribute the location of the water to Zwicky's secondary structure³⁾ II -planes, but since it is certain that interlineage boundaries exist to house any absorbed substance, there is no reason for making this rather remarkable disposal of the water. The bearing of wet interlineage boundaries on the question of plasticity will receive consideration under the heading of plastic deformation (p. 218).

In another place, the writer⁴⁾ has called attention to the fact that the interlineage boundaries are the locus of actual voids in the crystal structure. These are in the form of either regular or complex negative crystal cavities. If the crystal has been grown from a liquid solution, samples of

1) Dean, R. S., Gross, J., Brighton, T. B. and Clair, H. S., The nature of mineral-gas systems. U. S. Bur. Min. 1933.

2) Barnes, R. B., The plasticity of rocksalt and its dependence upon water. *Physic. Rev.* **43** (1933) 82—83.

3) Buerger, M. S., The nonexistence of a regular secondary structure in crystals. *Z. Kristallogr.* **89** (1934) 242.

4) Buerger, M. J., The negative crystal cavities of certain galena and their brine content. *Amer. Mineralogist* **17** (1932) 228—233.

the residual mother liquor are sometimes housed in these cavities. In this way, mineralogists have been provided with samples of the solutions from which a number of minerals have been precipitated^{1) 2)}. This indicates that some of the interlineage boundaries are tight, for these solutions have been prevented from leaking out over periods of geological ages.

Cavities of this sort are doubtless the cause of defect in the experimentally determined densities of crystals. Mineralogists have long realized that low densities are obtained unless the crystals are first crushed to relatively small particles³⁾. The explanation is almost certainly that the interlineage spaces of various sorts increase the apparent volume of the crystalline material. The false volume is appreciable in the case of crystals with badly distorted lineages, but tends to be a minimum in the cases of other crystals, probably grown under more nearly equilibrium condition.

Melting phenomena. Goetz⁴⁾ has cited experiments which he believes to indicate that in the region of the melting point, liquid bismuth contains "block phase", or solid secondary structure blocks. This has been supposed from the facts that:

1. Bismuth single-crystals melted back slightly beyond a twin band and then regrown by cooling this same melted liquid inherit the twin orientation at the position of twin band.
2. If the liquid derived from just melting a portion of a single crystal is stretched, and the crystal regrown from the same liquid, a twin results at the position of the strained liquid.
3. If a polycrystalline rod is progressively recrystallized by the migration of a just-melted region along the rod, the final grain pattern is the same as the original, but if the temperature of the melt is raised well above the melting point, freezing gives rise to an entirely different grain pattern.

The writer⁵⁾ has already pointed out that in part these behaviors are inconsistent with the "block phase" in the liquid which Goetz has supposed, but that the results are exactly what would be expected from crystals composed of lineages. The melting of lineages may be expected to

1) Buerger, M. J., op. cit.

2) Newhouse, W. H., The composition of vein solutions as shown by liquid inclusions in minerals. *Econ. Geol.* **27** (1932) 419—436.

3) Dana, A textbook of mineralogy, 4th ed., New York 1932, p. 220.

4) Goetz, A., On the mechanical and magnetic factors influencing the orientation and perfection of bismuth single-crystals. *Physic. Rev.* **35** (1930) 193—207.

5) Buerger, M. J., The nonexistence of a regular secondary structure in crystals. *Z. Kristallogr.* **89** (1934) 242.

take place in reverse order of their crystallization, leaving a final skeleton framework residue, unless equilibrium is attained (which was not the case in Goetz's experiments), or unless the temperature is sufficiently high to insure complete melting beneath the surface.

Plasticity. Many crystals are plastic by reason of their ability to undergo twin-gliding or translation-gliding (in the form of either pure translation-gliding, bend-gliding, or twist gliding¹). Omitting twin-gliding for simplicity, in the stretching of a single-crystal wire of, say, zinc, for the sake of definiteness, the single-crystal appears to break into plates parallel to the basal plane of the crystal. The mechanism of the elongation of the wire consists of slipping of these plates over one another, just as one might elongate one diagonal of a pack of cards by shearing all of the cards past one another in the same sense (fig. 4). This constitutes the first outstanding anomaly in the plastic deformation of single-crystals, for there is no reason why a crystal based upon a perfect lattice-work should favor certain (0001) planes for gliding and not others²). In other words, the outside of such a deformed crystal ought to present a smooth surface because the shear should take place between sheets of atomic dimensions; actually, it takes place between sheets of visible thickness. No really satisfactory explanation for this discrepancy has ever been offered.

The second anomaly in the process of plastic deformation is that the resistance to gliding increases with the extent of gliding. This means that the crystal is "hardened by cold work". Many theories have been offered to account for this³), none of which is really satisfactory. Among other incidental features, it is found that plastic deformation is accompanied by distortion of the crystal planes, and while this is usually explained as due to the rotation of blocks in the single crystal wire, it is possible to apply loads in such a way as to avoid theoretical block rotation.

Lineage structure, which has remained unnoticed in attempts to account for these features, probably provides explanations for them. An instance of the influence of this structure on the course of deformation is indicated in fig. 21. This shows a photograph of a bent basal flake of the zinc crystal shown in fig. 4. The flake was cleaved from the crystal in liquid air, and, before deformation, had a mirror-like surface, free from

1) An introduction to these mechanisms, as well as a complete list of translation-gliding constants for all except metal crystals is given in: Buerger, M. J. Translation-gliding in crystals. *Amer. Mineralogist* 15 (1930) 45—64.

2) Hoyt, S. L., Plastic deformation of a zinc single crystal. *Proc. Institute of Metals Division. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr.* 1927, 127.

3) Hoyt, S. L., *op. cit.*, p. 129.

inhomogeneities. A very slight bending of the flake produces a deformation which does not, however, show up uniformly over the entire surface. It rather divides this surface into a bending pattern in which one can discern the hexagonaloid outline of the lineage cross-sections of exactly the same size and shape as those brought out by etching and shown in fig. 5 previously. A very slight deformation brings this out so faintly that the mirror-like surface appears to be unimpaired until critically examined by the aid of binoculars and a sharp source of light. Stronger deformation, as shown in the photograph, brings forth, in addition, a series of striae in either one or two of the three equivalent directions, each at right angles to an a axis. Examined closely, these appear to be abrupt, local folds with rounded surfaces, quite distinct from the sharply reflecting twin-gliding bands. In detail they appear to be (or, at least, contain) striae indicating slip along second order pyramidal or prismatic planes. These striae also appear in the percussion figure of zinc made on this basal plane.

The point brought out by this evidence, regardless of the nature of the deformation indicated, is that deformation tends to stay within a single lineage. Excessive stress easily forces the marks of deformation to cross a lineage boundary, but it is important to note that the folds are confined to individual lineages if only slight stress is used; the photograph illustrates this very well. This leads to the very important fact that the force required to start and continue gliding consists not only of that necessary to overcome the gliding resistance of an ideal crystal structure, but also that necessary to shear any interlineage foreign material and *slip a gliding surface of one lineage on to a surface of its neighboring lineage with which it does not register*. In general, this involves not only obstruction and repulsion, but also bending, possibly even tearing, of one or both of the lineages. Geometrically, this gives rise



Fig. 21. Bent cleavage flake from zinc single-crystal shown in fig. 4, $\times 8$. The wavy shadows outline the hexagonaloid lineages indicated in fig. 5. Note the slip striae confined for the most part within single lineages.

to distorted crystal structure which must contribute to, if it is not the primary cause of, bent plane condition so apparent on X-ray examination of plastically deformed crystals¹). Physically, the process calls for an ever increasing force as the surface of overlap increases, and as more planes are required to glide and overlap, because of the facts that repulsion is proportional to overlap and that those planes which glided first become too obstructed and distorted to move further easily. This is equivalent to cold-hardening. The seriousness of the interference offered in this manner can be appreciated by distorting a cleavage cube of rather obviously lineaged galena in a vise, and then examining it with the aid of binoculars and a sharp light source. Each of the slip striae go across the crystal regardless of lineage boundaries, in spite of the fact that differences of the order of a degree visibly exist between the cleavage surfaces of the lineages. Curvature of gliding sheets is a consequence in spite of symmetrical loading. The inhibition of gliding by lineage discontinuities gives a background for understanding why rocksalt is so brittle when dry, but so plastic when wet. Joffé's statement of this situation is illuminating²):

"Dry pieces of rocksalt are brittle under bending stresses. Under water they become flexible . . . If we remove the samples from water it is found that some of them remain flexible over a period of many seconds, minutes, and a few of them even for days, especially if put into a vacuum. Samples of different origin behave differently. Some become brittle immediately after removal from water."

Now Barnes³) has just shown by the aid of infra-red absorption spectra that the water actually penetrates the body of the crystal. He suggests that it may be housed in Zwicky's *II*-planes, but the fact is that it can scarcely avoid being housed in the interlineage boundaries. Combining these facts with the interference of non-registering glide planes at interlineage boundaries, and the following function of the water is suggested: it acts as a medium within which recrystallization becomes easy. To put the mechanism rather crudely, instead of it being necessary for a gliding sheet to be bent and torn in order to make itself register with the crystal structure in a neighboring lineage upon which it is forced to glide, in the presence of water the stressed edge of the sheet which transmits the force to the neighboring lineage can simply dissolve off at the points of

1) Joffé, A. F., *The physics of crystals*, N. Y. 1928, p. 38.

2) Joffé, A. F., *op. cit.*, p. 63.

3) Barnes, J. B., *The plasticity of rocksalt and its dependence upon water*. *Physic. Rev.* **49** (1933) 82—83.

greatest stress, and the atoms may be redistributed to less stressed regions, in correct structural position, by the water. This process, if it worked perfectly, would side-step the crystallographic difficulty of non-registry of planes in neighboring lineages and contribute to plasticity. Joffé's differing experience with crystals of different origins is in harmony with different lineage complexities.

The increased degree of plasticity with rising temperature common to all crystals must, in small degree, at least, be attributable to this sort of migration of matter at interlineage boundaries, only in this case, there is no easy vehicle of transportation of atoms. In the rocksalt and water case, the water-filled interlineage boundaries are equivalent to melting temperature in this region.

The lineage complication also provides a reason for visible slip striae. A crystal may slip, and shows visible traces at the external crystal boundaries, not necessarily because in the region of the functional glide plane it has weak atomic bonding, as has usually been assumed in previous attempts to explain this, but rather because that particular plane crosses the interlineage discontinuities at places of minimum resistance. This means that the order of magnitude of the spacing of the slipping sheets will be comparable with the order of magnitude of the major irregularities of the lineages which allow slipping. In metals grown from melts, the most obvious, coarse, irregularities are the dendrite arms themselves. Therefore the spacings of slip striae are not incomparable with the spacings of dendrite branches.

A very simple example of this has been provided by Straumanis¹⁾, who studied the spacing of functional glide planes in sublimed zinc crystals. These are built up of basal sheets .0008 mm. thick, which the writer has surmised to be the major lineages (p. 208). The glide-planes are found to be spaced .0008 mm. apart also. Whether these functional planes cut through or between sheets cannot be ascertained from Straumanis' investigation. Either location could be expected depending on the details of the sheeting. Probably they cut between the centers of these, making use of the discontinuity weakness. This might be expected if the discontinuity surfaces are truly single atom layers.

Probably, with suitable assumptions, the distribution of slip striae spacings could be deduced by statistical methods. As a matter of actual observation, they are not completely regular, although they tend to have

1) Straumanis, M., Über das Gleiten und Verfestigen von Zinkeinkristallen. Z. Kristallogr. 83 (1932) 29—34.

a pseudo-regularity in crystals grown under controlled conditions. A number of investigators have noted the pseudo-regularity and mistaken it for real regularity¹⁾.

On the basis of measurements, Rosenhain²⁾ has suggested that the pseudo regularity is statistical in nature.

The causes of lineage structure will be discussed in a paper to appear shortly. The writer wishes to thank Mr. R. F. Miller for the gift of several zinc crystals, illustrations of which have been included in this paper.

1) This also applies to the observations of Goetz, who found a "secondary structure" pattern on bismuth regular to within 20%: Goetz, A., On the experimental evidence of the mosaic structure of Bi single-crystals. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **16** (1930) 99—105. See also Buerger, M. J., The nonexistence of a regular secondary structure in crystals, *Z. Kristallogr.* **89** (1934) 242.

2) Rosenhain, W., Discussion of paper by H. J. Gough and H. L. Cox, The mode of deformation of a single-crystal of silver. *J. Inst. Metals* **45** (1931) 89.

Mineralogical Laboratories, Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Massachusetts, U.S.A.

Received May 2nd, 1933.

On the Mosaic Structure in Crystals.

By

Harold E. Buckley, D. Sc. in Manchester.

(With 8 figures.)

I. Introduction.

All who are familiar with matter in the crystalline state will have noticed from time to time, crystals which only conform approximately to geometrical shapes. Portions deviate from true parallelism and may show distortion to the unaided eye. Examples of this are found in galena and pyrites among minerals, and rocksalt among artificial crystals.

Cubes of rocksalt and galena are usually warped and often appear to consist of a multitude of smaller blocks with nearly parallel orientation. This phenomenon has been ably described by Buerger (1) who has suggested that it is connected with the presence of a block-like structure in the crystal; alternatively, that it is due to the action of impurities during growth. That warping of crystals may be intimately connected with the presence of excessive impurity in the mother-liquor is shown by the behaviour of sodium chlorate. The pure salt grows as cubes; addition of certain impurities causes the appearance of the (111) planes, which assume predominance with a greater proportion of impurity. Should a concentration of the latter, several times that needed to change the crystal-habit to the tetrahedron, be used, the resulting tetrahedra are found to be curved and warped (2). Many other instances of this rule may be cited, e. g. K_2SO_4 growing with $S_2O_3^{''}$ or with $Cr_2O_7^{''}$; $KMnO_4$ with $HPO_4^{''}$ etc. The irregularities may however, be merely superficial, although due to the same cause impurities. Such are found in KNO_3 (fig. 1), grown in the presence of nigrosine (3), and $KClO_4$ (fig. 2) in the presence of Ponceau 2R (data not yet published). In the latter crystals, {102} and {011} are enhanced, but whereas {102} remains clear and smooth, {011} is covered with low conical hillocks (fig. 2). The apparent cubes of lead nitrate

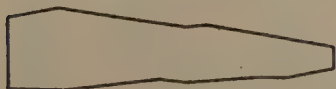


Fig. 1. KNO_3 with nigrosine.

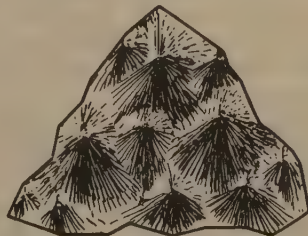


Fig. 2. $KClO_4$ with Ponceau 2R.

grown in the presence of methylene-blue owe their slight departure from rectangularity to the fact that the pyritohedron, $\{410\}$, and not the cube is the form developed. These and perhaps other kinds of distortion are known to be common in crystals but they do not of themselves provide any evidence for the necessity of systematic imperfections running through all crystalline matter. The present paper is an attempt to sift the evidence which has been advanced from time to time to support the latter idea, viz., that a perfect, flawness crystal consists of blocks arranged at slight angles to each other in the form of a mosaic; alternatively, that there is a secondary periodicity imposed upon the ordinary periodicity of the space-lattice, certain planes being more densely packed than others.

II. The Mosaic Theories . . . (A) Smekal's Model.

It has been known for some years that while certain crystal-properties have the dimensions expected from lattice theory, other appear to give results, quantitatively expressed, which are of a different order of magnitude from those anticipated from theory. Smekal has given names to these two sorts of properties; the latter he calls "structure sensitive" and the former, "structure insensitive" (refs. 4 to 14). Thus, among the latter are included density, lattice dimensions, chemical properties and energy content. The "structure sensitive" properties are: — thermal and electrical conductivity, diffusion phenomena, photo-electricity, phosphorescence, resistance to acids etc. As will be seen later, the density has elsewhere been included among the "structure sensitive" properties, in contradiction to Smekal's classification. The "structure sensitive" properties are those with which agreement between calculated and observed dimensions are not obtained, and where different samples yield different results.

The vast majority of experiments dealing with this subject have been performed upon rock-salt, which, as stated, is one of the most irregular of crystals and further, which possesses three sets of cleavages at rightangles to each other. Evidence on the strength of this and other similar crystals would undoubtedly be more acceptable if more were known as to how the act of cleaving a crystal in a certain direction affects other cleavages which outcrop on it. For in crystals such as rock-salt, where specimens for experiment are usually prepared by cleaving a piece of suitable size from a large fragment, the new surfaces may have been already spoiled by the cleaving.

The calculated breaking stress of rock-salt from lattice dynamics is about 200 kg/mm^2 while the value usually obtained experimentally is about 0.2 kg/mm^2 . Data for electrical conduction show similar discrepancies, and crystals of rock-salt break down electrically under voltages much less than anticipated by theory. In attempting to explain these and similar facts, Smekal suggested a mosaic or block-like structure formed by the penetration, throughout the innermost parts of the crystal, of minute pores and cracks. The increase in strength of a crystal on working is put down to the pressing-in of these pores and to a kind of "seizing up" of the blocks. He estimates the total volume of these pores and cracks to be so small that if they were all squeezed out of the crystal, there would be no measurable alteration of the density.

But Goetz, an adherant of the Zwicky type of mosaic to be described later, considers an alteration in density to be possible and actually finds, for bismuth, a variation amounting to 0.3%. Again, referring to electrical conduction through crystals, Smekal denies the possibility of ions in the pure lattice being able themselves to move and so conduct the current. This takes place, according to him at the many minute surfaces of pores and cracks so that an ideally perfect crystal without pores should not conduct at all. Diffusion he also considers to take place along these same pores. His mosaic blocks are very small, being of the order of 100 Å. U. maximum width.

In so far as concerns the differences to be expected in block dimensions and shape as one passes from one kind of crystal to another, Smekal's theory is vague. There is little doubt, however, that he does not consider dimensions of the order of μ to be applicable, since when Traube and Behren (59) suggested that their "submicrons" were isolated blocks from the mosaic, left after some solution had taken place, Smekal himself refuted this evidence on the ground that the "submicrons" were much too large for his theory and suggested the dimensions quoted in the previous paragraph. He attributes the "submicrons" to the presence of multiple crystal-centres, an explanation which appears very reasonable. A little more evidence bearing upon Smekal's model will now be examined. "Asterism" . . . When a crystal of rocksalt is subjected to heavy stresses and a "Laue" photograph taken under these conditions, various spots are found to be elongated, while there often appears the additional phenomenon of "stratification" of the spots. This problem of "Asterism" has been studied by Fr. I. Mantteuffel (15), who attributes it to an alteration in the mosaic condition of the crystals due to the pressure applied.

Seljakov (16), however, has studied the same problem and finds grounds for the view that the pressure results in the formation of layers of true rocksalt sandwiched between layers of the same composition which have been deformed to monoclinic symmetry and that this is the cause of the "Asterism".

In some earlier work bearing on the same subject, Joffe and Kirpetcheva (17), strained a crystal gradually and noted the appearance of "Asterism" and of the "stratification" of "Laue" spots. They noted that the (110) spots remained unaltered throughout and their explanation of the phenomenon is that the pressure causes the single crystal to separate into a multitude of small "crystallites" and these slide on their (110) faces, with a certain amount of rotation. On balance, then, the evidence of "Asterism" cannot be said to support the mosaic theory.

Many workers, too, have doubted Smekal's interpretation of the evidence and a summary of work bearing upon the subject will now be given. W. Jost (18), in discussing the mechanism of electrical conductivity, considers that Smekal's conclusions lead to contradictory results, while W. Braunbek (19) urges that a theory of electrical conduction in crystals based upon the interchange of ions through the (ideal) lattice is sound.

Again, Joffe (20) has carried out a series of experiments using the silver halides and shows that "looseness" of physical structure in crystals has no influence on the electrical conductivity, the whole of the latter being due to ions in the ideal lattice; irregularities are attributed to the influence of impurities. In another paper, Joffe and Zechnowitzer (21) show that under certain conditions, a crystal lattice may be destroyed without altering the electrical conduction. In an important

contribution to the subject in the Faraday Society Transactions (22), Joffe attributes the very low electrical strength of rocksalt to a number of definable physical factors such as the effect of heat produced by the current, ionisation by collision, irregular field distribution and the spreading of cracks, by mechanical tensions due to the field. Thus, it does not appear that this "structure-sensitive" property (electrical conduction), is any reliable guide to the necessity for a mosaic structure in crystals. Data on the other more important "structure-sensitive" property — tensile strength — will now be reviewed.

It is well known that the tensile strength of rocksalt is very much less than demanded by theory. Joffe and Lewitsky, however (23), maintain that if conditions are so arranged that the presence of surface cracks is not effective in causing premature breakdown, the measured tensile strength of rocksalt is vastly greater than that obtained by previous measurements and is, in fact, of the same order of magnitude as required by theory. By cooling a sphere of rocksalt to the temperature of liquid air and suddenly plunging it into molten lead, a stress of about 70 kg/mm² was withstood.

L. Tronstad (24), worked from a different angle. In a paper, partly theoretical, he discusses the breakdown of crystals under smaller loads than required from lattice theory and puts forward the suggestion that the cause may be sought in the setting up of stationary sound waves. Forces introduced by the resonance wave in the vicinity of the nodes may be sufficiently great to cause slip in these positions, even when the simple loading stress is, alone much too small to overcome the lattice forces.

G. I. Taylor has also approached the problem. He discusses the effect of pores, irregularly oriented blocks and other models used to explain mechanical weaknesses in crystals — "all such variations of the theory are identical in principle and all fail to do what is required of them. If slipping is held up at the boundaries of crystal-fragments, the material would be completely locked or seized as soon as any breaking at all had occurred . . . It appears that, however favourably the fragments are oriented for increasing the resistance to shear, they cannot increase it to more than twice the resistance of the original single crystal." In a concise summary, he dismisses the explanation involving the assumption of crystal blocks (25). R. Becker (26) considers that the mechanical properties of metals can be explained on the lattice theory if suitable modifications are made. To molded metal, he assigns a structure mid-way between the ideal lattice and the amorphous, supercooled state, (similar to the views of Beilby (27), who considered that work performed on a crystal produced surface flow, with the formation of an amorphous layer).

Note added in proof stage, June 1934.

The above summarises the works, for and against Smekal's theories, which had come to the notice of the author at the time his paper was first compiled, viz. the summer of 1932.

Since that time, numerous papers on the subject by Smekal and his co-workers have appeared and the present is the first opportunity the author has had to comment thereon. It is not permitted in the scope afforded by proof-correction, do to full justice to these, but readers are specially recommended to read a summary in Geiger and Scheel's Handbuch d. Physik, Bd. 24, called

“Strukturempfindliche Eigenschaften d. Kristalle”. It should be mentioned here that Smekal does not deny the possibility of perfect, or practically perfect crystals, being prepared and cites examples (l. c. 832, Ziff. 10). The main point of difference between Smekal and the author would therefore seem to be in the frequency with which really good crystals occur. The author has, during the past ten years, actually handled over 30.000 individual crystals and in that time has met with every conceivable variety of distortion. He still adheres to the view, however that excellent crystals are quite common and prepared with not too great difficulty. “Realkristalle” should then be rendered, in English, “Poor Crystals”. In many other respects, the author agrees with Smekal’s descriptions, of growth-formations, etc.

II. The Mosaic Theories (continued). (B) The various mosaics of Zwicky.

Zwicky takes as his starting point the experimental work upon which Smekal based his theory, In his first attempt to place the mosaic hypothesis on a sound theoretical basis, he makes use of a calculation which shows that the outermost layer of a crystal of the rocksalt type should tend to contract to the extent of about 5%. (The figure adopted, (5%), is in agreement with a similar calculation of Lennard-Jones and Miss Dent (29). Owing to this contraction, Zwicky maintains that cracks will develop on a growing crystal surface at about every 100 Å. U. in both directions on the surface. Any greater spacing of the cracks would cause the ions of a given sign to be adjacent to ions of the same sign in the next layer, a very improbable happening (28).

M. J. Buerger (4) discusses this form of Zwicky mosaic, which depends upon the periodic development of surface cracks during growth. He shows that the value, 100 Å. U. is probably much too small for the distance between the surface cracks as this value was arrived at for a single isolated plane and Lennard-Jones and Miss Dent point out that underlying lattice planes will undoubtedly have a restraining influence which will reduce the 5% contraction evaluated. He further points out that the majority of crystals in nature have grown from some kind of mother-liquor, where the conditions at the surface are vastly different from those employed in the calculations. This would further modify the dimensions between the cracks. Buerger thinks that a mosaic is possible but the block dimensions are much nearer to the optically visible than to Zwicky’s figures. Now, as Buerger states, the growing crystal is surrounded by a dense layer of melt or solution which of itself will tend to nullify any desire on the part of the surface to break up into cracks. But it is possible that the surrounding layer may be of such a character that the crystal surface during growth is not subjected to any stress worth speaking of. Miers (30) has shown that the growing crystals of NaNO_3 , Alum and other substances are surrounded by a layer which is metastable, i. e. supersaturated, and as he used an optical method (refractive index), the concentration he found probably refers to a layer of very many molecules in thickness. It is possible that the concentration of salt in solution in the immediate neighbourhood of the surface layer is very high indeed. Actual evidence on this point is given by Marc (31) who, in his researches on the rate of deposition of crystals from solution under the influence of various physical and chemical factors, showed that there was a layer of

an adsorbed character immediately covering the upper crystal (lattice) plane. In this case, it may be expected to be somewhat resilient, with the atoms not finally and rigidly seated, and so will be able to take up any strains to which the crystal is exposed during growth while protecting the uppermost lattice-planes from any tendency to contract, as they will be under no distorting influence whatever. It would seem, from recent work of M. Volmer (32, 37) that even when crystals are grown from a comparatively rarified atmosphere such as obtains during sublimation, they are still surrounded by an adsorbed layer.

It would thus appear that Zwicky's first mosaic — due to the formation of cracks — is based upon an assumption (that the outer layer of a crystal is under severe stress) which has no relation to the actual happenings at the crystal surface; his theoretical necessity then falls to the ground.

Zwicky's Second Mosaic. Although he makes use of the assumption of surface contraction, shown in the preceding paragraph to be inapplicable, as a basis for his second mosaic, he arrives at an entirely different type of structure and one which is not, strictly speaking, a mosaic at all (33). The conception is that of a secondary structure, running through or superimposed upon the ideal space-lattice structure of the crystal. Every n -th lattice plane is peopled by a greater number of atoms than all intermediate planes and these planes will have a different response to energy exchanges than the less heavily weighted planes. The hypothesis has no connection with the presence of pores, cracks or grooves of any kind and the "mosaic" may be quite free from blemishes of this kind. The important point about Zwicky's second type is that he seeks to show that an ideal lattice with such a secondary structure imposed upon it is more stable, thermodynamically, than a simple "ideal" lattice.

The dimensions he gives for the second type may be from 400 to 40,000 Å. U. which seem generous limits for a phenomenon caused by some universal and necessary principle in crystals. Zwicky has brought forward other conceptions to assist in the elaboration of theoretically possible mosaics in crystals. In one case (34) he further elaborates the secondary structure, this changing, from a superposition of a larger lattice on the ordinary lattice, to an assemblage of blocks with orientations which are random within certain small angular limits of rotation about a mean position; the former is called a "secondary structure" (S. S.), the latter a "mosaic structure" (M. S.). In another paper (35), he introduces a conception of "self-perpetuating dipoles" which cause the ideal lattice to segregate itself into a multitude of blocks. For fuller information on the theory of these and his other conceptions, the reader is referred to Zwicky's original papers.

He frequently employs, in support of his theoretical work, pictures of a growing crystal, but these are highly speculative and as a rule decidedly improbable. Thus (ref. 34, p. 70): "... due to the existence of the S. S. which is suspended between the surfaces of a crystal like a spider's web in an enclosure, we must expect that the different surfaces influence each other. This interaction will depend on the volume of the crystal".

It would appear from this statement that difficulty was being experienced in assigning reasons for one surface influencing another through

a crystal. But as there is already a continuum — the space lattice — joining the surfaces, why should it be necessary to drag in another conception — the secondary structure — to explain interaction, if any, between these surfaces and at the same time tacitly to accept this explanation as another proof of the mosaic structure? Again, "This would increase the stresses in the point *O* so much that rupture would occur and a hole be formed at *O*. But if this hole becomes too large, ions may be taken from the surface of the crystal and used for filling up the hole". Crystallisation is not at present thoroughly understood, but if the above quoted view of Zwicky is to be taken as a possible mode of crystal growth, it is safe to conclude that any freak process whatever can occur during crystallisation.

Zwicky's mosaics are, as he himself points out, founded upon theoretical considerations and it is useful at this stage to see what acceptance they are accorded by other workers. The author has already pointed out that the first two ideas viz. the crack theory and the S. S. are founded upon the necessity for a surface contraction on a crystal which does not apply to an actual growing crystal, where the outer lattice plane is covered and protected by an adsorbed layer of practically the same density. In a theoretical paper, H. M. Ejvén (36) devotes a portion to the crystal lattice and supports Zwicky in the view that the ideal lattice is less stable than one upon which a secondary structure has been imposed. On the other hand, R. H. Canfield (38) examines the problem from the point of view of the homopolar lattice and concludes that for such the ideal lattice is the more stable (i. e. the more probable, dynamically). This view is supported by E. Orowan (39) who critically examines Zwicky's theories and concludes that the S. S. theory is invalidated owing to certain errors while the conception of "self perpetuating dipoles" already applies to ferromagnetic substances and is not a universal phenomenon. He considers that none of Zwicky's mosaics have any genuine theoretical basis.

It is obvious from the above, that evidence for a mosaic structure from theoretical grounds is unsatisfactory, perhaps wanting. Many experiments have been performed with a view to establishing the theories on a sound experimental footing. These will be dealt with at once.

Persistence of orientation after melting. A. Goetz (40) has perfected a method for the growth of bismuth crystals in the form of long rods. In some of these experiments, he found that if the single crystals were carefully remelted, the temperature not being allowed to ascend more than 10° C above the melting point, similar orientations were frequently obtained on recrystallisation. This is taken as evidence of the persistence of the S. S. after the bulk of the crystal has melted. If he could show conclusively that all traces of crystal-nuclei had been obliterated before recrystallisation were begun, this might be a natural interpretation of the fact; but it is by no means the only evidence on this topic. The vast majority of crystals show the phenomenon of supersaturation (or its equivalent—supercooling). Thus, when a crystal ought to be forming, i. e. when the solution is *just* saturated,

nothing happens and in most cases, the solution has to be well oversaturated before crystallisation can be induced. From the work of Miers, it is found that the points representing the conditions for spontaneous formation of crystals with different concentrations and temperatures all fall on a curve which, for many crystals, is about 40°C below the saturation curve (41). But if crystals of the appropriate nature and size are placed in a solution which is only minutely over the saturation concentration, then crystallisation can continue. This leads one to conclude that for the vast majority of crystals, there are no seeds or nuclei of any description present in the solution or melt and seems to run counter to Goetz's idea of the persistence of orienting particles over the melting point. Further, the work of Hinshelwood and Hartley (42), shows that even when the crystals are carefully melted at a temperature scarcely removed from the melting point (and well within the 40°C mentioned by Goetz) no spontaneous crystallisation occurs, even over long periods, if care has been taken to ensure that no seeds of the appropriate kind are introduced from outside, until the lower (labile) point is reached.

Changes in a metal single crystal induced by magnetic fields. By growing bismuth single-crystal rods partly in and partly out of the influence of extremely powerful magnetic fields, Goetz noticed the following:

1. There is a thermoelectric couple formed between the two portions (43).
2. A variation in density up to a value of 0.3% between the two portions has been noted (44).

Goetz attributes these to changes in the secondary structure occasioned by the intense magnetic field, though he does not offer precise details of how the changes are effected.

A clue to the thermoelectric couple is afforded by an earlier observation of Beilby (27), that there is a thermoelectric effect of some magnitude between a cold-worked and an annealed portion of one piece of metal. From this it seems possible that Goetz is observing an identical effect, the cold-working being supplied by the intense magnetic field. If such is the case, it seems quite as probable that the difference in density is due to the distorting influence of the field, causing a change in the size and number of macroscopic pores as it is to any change in the secondary structure. Now it may be legitimate to explain these various observations on a mosaic theory provided that the same model of mosaic is adhered to for the same crystal.

In the present case, the model Goetz uses is that of the real mosaic (i. e. with minute cracks, grooves and pores between the blocks), for it does not seem easy to explain a change in density of a crystal by a change in the density of packing in such a model as Zwicky's secondary structure, where the blocks are not separated by cracks or pores at all, a structure, in fact, which is as free from discontinuities as the space lattice itself. But in another place (see below) Goetz uses the S. S. as model to explain certain surface markings on a (111) cleavage of the same metal.

Surface markings on the (111) cleavage of bismuth. Goetz, in another paper (45), describes observations made with a high power microscope,

working at the limits of optical resolution, on the $\{111\}$ cleavage plane of a bismuth single crystal. He finds a triangular network which, by means of an Abbe eyepiece attachment, he estimates to be entirely regular, with a length of side of 1.4μ . He attributes the pattern to the cutting across of the Zwicky S. S. and for the unit of this, he chooses a block made by the horizontal $\{111\}$ cleavage and the six cleavages parallel to $\{11\bar{1}\}$.

The depth of the block he estimates, admittedly with less accuracy, to be near 1.0μ . Doubt may be cast, not on Goetz's observations but on his interpretation of them, for the following reasons. (a) His choice of unit is unfortunate as the planes chosen form an *octahedral* block which will not pack into space without leaving a considerable portion of the total completely empty. Had he omitted the $\{111\}$ cleavage, a rhombohedral block would have been the result and this would pack space without systematic gaps. If this somewhat arbitrary choice of

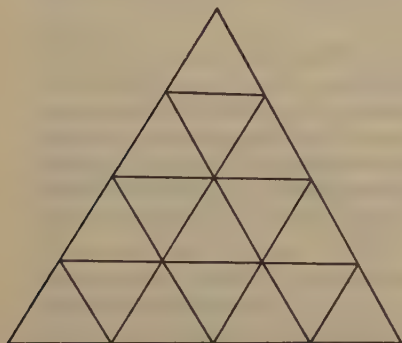


Fig. 3a. Network observed by Goetz.

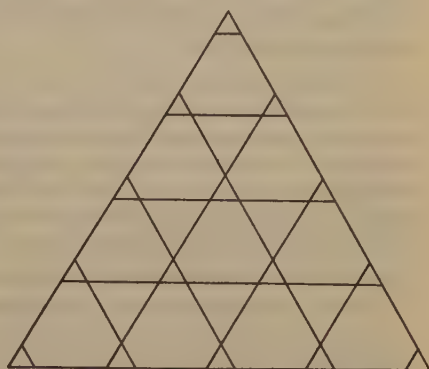


Fig. 3b. Plane section through a packing of rhombohedra $\{11\bar{1}\}$.

block be allowed, one is met with the next objection. (b) A random section through a rhombohedral block system will almost always present the appearance of fig. 3b, whereas Goetz found a network resembling fig. 3a. Such a network is possible, but very much less probable than fig. 3b. And if the secondary structure is in some way connected with the cleavage planes or with those of maximum reticular density, the omission of the main form, $\{111\}$, is seen to be indefensible. Yet, as just pointed out, if $\{111\}$ be included, no satisfactory block to pack space can be found. (c) It would appear as if the network described were not common, but has only been observed on one particular cleavage plane of one crystal. The interpretation Goetz places upon the data seems hardly tenable in view of the difficulties just enumerated. Moreover, there is the possibility

of their being caused by the act of cleaving the (111) plane for they are in positions which show them to be outcroppings of the $\{11\bar{1}\}$ cleavages on the (111) plane. They may then owe their regularity of spacing to some effect like that suggested by Tronstad and mentioned earlier, viz. by the setting up of sound waves by the act of cleaving.

Difference between "lattice" and "solid" thermal expansion. Goetz and Hergenrother (46) have studied the thermal expansion of metallic bismuth and compared it with the "ideal" lattice expansion as measured by X-Rays. They find a considerable discrepancy between the two sets of values and attribute it to the presence of pores, cracks, etc. between the mosaic blocks, as the presence of the latter will lessen the apparent expansion of the crystal.

While this is perfectly sound, it does not follow that the small spaces, into which the blocks tend to lose their effective expansion, are necessarily regularly spaced between mosaic blocks; any kind of empty space in the crystal, however irregularly distributed, would lead to a similar alteration of thermal expansion.

Further, the same problem, in so far as it affects Quartz has been tackled in the physical laboratories of Manchester University. Jay, in a work which is in the press and will be published at about the same time as the present paper (in Proc. Roy. Soc. London) has carefully compared the lattice expansion of Quartz from ordinary temperatures up to the transition point with the best recorded figures for the expansion determined for the solid crystals. He finds absolute identity throughout the whole range (see also Jay p. 282). There is evidently no room in Quartz for systematic pores or cracks.

The wave-length of X-Radiation. Zwicky has deduced a secondary structure from the discrepancies found between the wave-lengths of X-Radiation ascertained by crystal reflections and by ruled gratings (47). Against this is the work of Yuching Tu (48), who has examined Zwicky's theoretical grounds on this score, with experiments on crystals of calcite, rocksalt, *KCl*, and diamond. He states that Zwicky's secondary structure offers no possible explanation of the discrepancy in wave length. Buerger has given a good description of visible mosaics (lineages), in crystals and has suggested that they may be related to the Zwicky mosaic.

This is, of course, speculative and stands or falls with the Zwicky theories without in any way adding experimental support to the latter. Buerger's alternative suggestion, viz. that they may be caused by the presence of solid-solution impurities is much more likely to stand the test of experiment.

There seems no doubt, in view of the works quoted above, that the various mosaics of Zwicky rest upon no reliable experimental basis whatever and the theories themselves are not universally accepted. There only remains now to examine the one mosaic theory which rests upon the interpretation of undisputed experimental facts, viz. the Darwin mosaic.

II. The Mosaic Theories (continued). (C) The Darwin mosaic.

The reflection of X-Rays from apparently good crystals has from the very beginning been attended with the difficulty that instead of the reflected beam being parallel (or not more than a few seconds of arc from the parallel) it has emerged as a diverging pencil, the angle of which varies from the very minute value allowed by theory to other, extreme, cases of the order of several degrees. Where obvious imperfections exist, the divergence will be bigger still, but it is with the divergence shown by what appear to be perfect crystals that the present-reviewed mosaic theory is concerned. This spreading out of the beam reflected from a crystal surface suggested to Darwin the possibility that instead of the crystal planes being continuous and parallel, some irregular, broken up arrangement was the rule so that the radiation was reflected from a multitude of slightly differently oriented surfaces (49). Another phenomenon which is taken as evidence in favour of this mosaic arrangement is that known to all workers on crystal-structures as "extinction".

In a more recent paper (50), Darwin, Bragg and James give figures showing how such crystals as barytes, fluorspar, rocksalt, calcite, etc., behave towards X-Rays. Formulae can be put forward which express the behaviour of an "ideally perfect" crystal and an "ideally imperfect" one. It is found in practice that calcite and diamond are practically "ideally perfect" while rocksalt, barytes and fluor are almost "ideally imperfect". The majority of crystals belong to neither class but are very much closer to the "ideally imperfect" type. The latter type is the one in which the blocks of the mosaic are smallest and have the greatest difference of orientation limits between blocks. In the same work, a lower limit is set to the block-dimensions of somewhat over 5000 Å. U., i.e. about 0.5μ . More perfect crystals will have larger blocks than these but their angular deviation from a given mean will be less. The actual angular deviation possible between block orientations is not stated with clearness but in the cited paper, the passage "whose orientations are distributed through an angular range of many minutes of arc on either side of a mean direction" occurs.

The experimental work upon which the Darwin mosaic is based has never been in doubt and were it not that the assumption of a mosaic of the type described raises many formidable difficulties in other branches of crystal-research, the mosaic itself would be acceptable as best representing the real crystal. In the remaining pages, the question is taken up whether more abundant evidence can be produced to prove the essential homogeneity of the average "good" crystal than is supplied by the one piece of evidence (X-Ray reflection) to the contrary. If it can be shown that crystals possess properties which only a highly homogeneous body should possess then it may be necessary to reconsider some of the assumptions on which the mechanism of X-Ray reflection is explained.

III. Other evidence Bearing on Crystal-homogeneity.

1. Passage of water vapour through crystals.

In experiments carried out by H. B. Baker and G. H. J. Adlam some years ago (5), they found that when bottles of P_2O_5 were sealed up

with crystal plates, the water vapour present in the atmosphere was kept out by anhydrous crystals such as $KClO_3$, $CaSO_4$, etc., but with hydrated crystals such as $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2 H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, etc., there was a gradual transmission of the water vapour through the crystal section to the P_2O_5 in the vessel. Exponents of the mosaic theory would seize upon the latter observation as evidence of pores and grooves, i. e. of a mosaic, in the crystal but there cannot be any such simple explanation since the anhydrous crystals would then have no mosaic. The obvious explanation seems to be that the anhydrous crystals have no pores, nor do the hydrated crystals, but that the latter transmit the water vapour through the lattice, molecules of water in the lattice proceeding along in chain fashion. This runs counter to Smekal's idea that ions cannot move in the ideal lattice itself but only do so along the edges of minute cracks.

(1a) Crystals of fluorspar have been found with a cavity in which rests a bubble of liquid CO_2 . There must be a high pressure in the cavity at ordinary temperatures and yet the bubble has persisted, possibly for ages, without escaping through the cracks or pores of the mosaic.

2. Extremely thin crystals.

Crystals of $KClO_3$ have been prepared (52) whose thickness across the 001 plate is much less than the thickness of the smallest mosaic block (on the Darwin model). The thinnest of these are of the order of 600 Å.U. thick while the block should be of the order of eight times this amount.

Since the crystals may be over a centimetre in width in the other dimensions, block formation ought to have begun if this is at all a universal phenomenon in crystal growth but it is difficult to reconcile the existence of block structure with a crystal film so thin that it will sag under its own (extremely light) weight when the supporting mother-liquor is withdrawn, without breaking or cleaving.

Again in the presence of many impurities (53), $KClO_3$ grows as extremely fine hairs on the clinodome, {011}. Hairs have been seen which were only just discernable under the highest powers of the microscope, i. e. they must have been of the order of 1.0μ or less, in two dimensions at the same time. They are therefore only about one mosaic block thick but will consist of several thousands of these in the direction of the needle. In spite of this and of the assumption that mosaic blocks are slightly differently oriented and will not therefore seat themselves very accurately, the one on the other, the hairs are quite strong and usually survive slight currents set up in the mother-liquor, in which they wave about like the tentacles of a hydra. Nor does the dye deposit itself at intervals of one

block distance as ought to happen if the dye were taken up in the cracks and pores of the mosaic as suggested by Goetz and others. The thin hairs all seem uniformly coloured.

3. The Symmetry of Etch-Figures.

It has generally been assumed that when a crystal is immersed in a liquid, the pores and cracks will allow of rapid penetration of the liquid into the interior. This should then result in the surface action of a solvent liquid depending much more on the disintegrating effect of penetration through the cracks than on genuine solution. But in the case of say, a cubic crystal like NaClO_3 or barium nitrate, the cracks between the blocks will have a rectangular outline on a (100) face. Hence the etching medium will penetrate equally along both directions between blocks, e. g. along [100] and [010]. Subsequently, the loosened blocks will dissolve in the reagent, but in the initial stages of solution, such as are important in a process like surface-etching, the crack-penetrating influence should predominate and the etch figures should be square for all cubic substances. This is often the case, but there are numerous exceptions. Both alum and barium nitrate give etch figures of an unsymmetrical type, (fig. 4b) instead of the square (fig. 4a). The existence of any etch-pits possessing less than the holohedral symmetry of the system to which the crystals belong cannot be explained with a mosaic of the "crack" type.

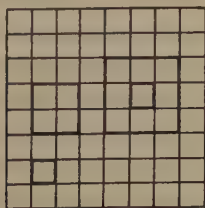


Fig. 4a. Etch figures on 100 of a cubic crystal with a mosaic structure.

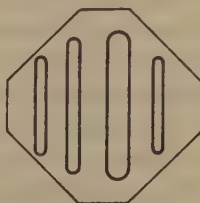


Fig. 4b. Etch figures on barium nitrate, etc.

4. The difficulty of finding a universal rule for mosaic-formation.

(a) Formation during the growth process.

It has been shown that in all likelihood, the external lattice layer is subjected to little or no strain during growth, covered and protected as it is by an adsorbed layer. Hence there is no obvious necessity for a mosaic to develop during growth. But there is a further difficulty. It is possible to find crystals of one chemical substance, identical crystallo-

graphically, but with widely differing exteriors. Such are very frequently met with in the mineral world and the phenomenon has been shown to be of practically universal occurrence among artificial salts by the author's works. Thus, barytes may occur as a crystal bounded by the forms $\{001\}$ and $\{110\}$; it may consist almost entirely of $\{102\}$ with $\{110\}$ or it may, among a choice of habits, take up a complex shape determined by the presence simultaneously of $\{001\}$, $\{110\}$, $\{102\}$, $\{101\}$, $\{011\}$, $\{010\}$. Brookite may be found as the bipyramid, $\{122\}$ or as the tablet on $\{100\}$. $KClO_3$, while as a rule growing with $\{001\}$ very predominant, may be induced to grow with $\{011\}$ even more predominant and $\{001\}$ obliterated.

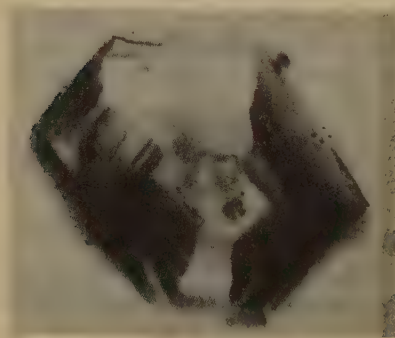


Plate I. $KClO_4$ with Biebrich Scarlet, showing 4 faces of $\{011\}$ and 2 of $\{001\}$

$KClO_4$ grows with a habit somewhat like that of the isomorphous barytes in its commonest form, with $\{001\}$ and $\{110\}$, but, as shown in the photograph, (plate I) other habits may be induced and practically all the diverse habits of natural barytes are repeatable with $KClO_4$ when conditions are suitably modified. Thus, in the presence of Biebrich scarlet, growth proceeds mainly upon the $\{011\}$ planes. This can be traced in the photograph, where slight differences in the rate of deposition

have caused striations of colour parallel to the planes on which it has been deposited. These striations show that growth has been on the $\{011\}$ planes all through the history of the crystal. But on pure $KClO_4$, growth takes place on $\{001\}$, $\{110\}$ and $\{102\}$. For a mosaic to be formed during growth, the crystal planes must advance normally towards the solution and leave the structure behind in the crystal in a manner something like a morain left by a glacier. Should this be the mechanism adopted, it is difficult to see why the same mosaic should be left behind whether growth takes place parallel to $\{011\}$, $\{001\}$ or $\{102\}$, (see fig. 5). For, in one case, the mosaic block, if rectangular, is being produced at right angles to the surface (5a), while in another case (5b), with $\{011\}$ growing, the mosaic would be produced, trailing off the surface into the interior at an angle of about 50° . Moreover, impurity is not always needed to change the habit, for pure $Ba(NO_3)_2$ forms octahedra with ordinary growth and cubes with very slow growth. It is not very easy to pick out any obvious universal pheno-

menon connected with crystal-growth to which mosaic structure in crystals can be attributed, and it would appear more likely that some factor, subsequent to the actual growth, is responsible. In this case, one would expect it to be related to cleavage and this will be discussed in the next paragraph. But for an idea lending confusion to our understanding of crystal-growth phenomena, the description of Zwicky's may be cited

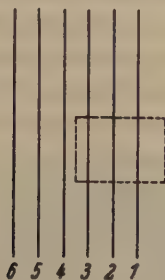


Fig. 5a. Growth on 010 of a rhombic crystal.

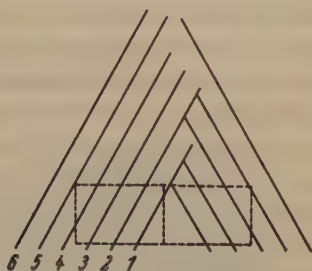


Fig. 5b. Growth on 011 of a rhombic crystal.

in which the mosaic is compared to a spider's web, extending through the crystal between opposite pairs of parallel faces. On a slowly grown crystal of K_2SO_4 appear the following pairs of parallel faces: — 001, 010, 100 . . . 1 pair each; 021, 011, 110, 130 . . . 2 pair each; 111, 112 . . . 4 pair each; totalling, in all, 19 pairs of parallel faces. Between each of these, according to Zwicky, there should extend a secondary structure analogous to a spider's web. The condition of the interior of a crystal so formed is best left to the imagination.

(b) Formation subsequent to the growth process.

As there seems to be no universal way in which a mosaic or secondary structure can be developed during actual growth, the possibilities of formation after growth may be investigated. The probability of this mode of formation would be greatly enhanced if the crystal were proved to be subjected to great strain during growth but it has been shown that there is probably no condition at the surface-layer during the actual deposition rendering any contraction necessary. The possibility of heat of formation released by solidification of the substance from liquid or vapour has to be considered, though this is almost certainly negligible in the case of crystals growing from solution at lower temperatures; on this account alone, mosaic formation from released heat of crystallisation

cannot be a general method. Moreover, for a separation of the large single-crystals into small blocks, account must be taken of cleavage directions, as these seem to be the only possible sources of subdivision in a crystal which has not been subjected to heavy external stress. But cleavage is not a universal phenomenon in crystals. Cleavage directions are limited and while some crystals, such as rocksalt, galena, etc., possess pinacoidal cleavages, and others, e. g. barytes, possess cleavage-forms which will pack into space, very many crystals have obvious deficiencies in this respect which would render mosaic formation by cleavage impossible. Thus, fluorspar has an octahedral cleavage, as has bismuth. In neither case would blocks of the shape of the cleavage-kernel pack into space without a substantial part of the whole being empty. Any such occurrence would show itself in a discrepancy of perhaps 30% or more between observed density and that calculated from the X-Ray unit cell, a variation not observed in the very worst of crystals. Other crystals only possess limited cleavages which do not afford a "block" at all; e. g. in the cleavages parallel to a prism, when the structure would be fibrous rather than mosaic and again, parallel to one pinacoid, where only a lamellar structure like the leaves of a book would be possible¹). Finally, many crystals have no cleavage of any description. Apart from this, heat of crystallisation can only function as a producer of the mosaic by virtue of the contraction or expansion induced by its sudden release. But the expansion of crystalline matter is itself very varied. The whole of the expansion or contraction may even take place in certain directions and leave another direction unaffected. All this goes to show that strains induced in a crystal acting upon cleavages are quite unreliable as producers of a mosaic: there may be no strain, there may be no cleavages. A final word on this aspect would perhaps mention that we are only concerned with the possibility of mosaic formation by such ordinary treatment as any crystal might be expected to undergo during ordinary conditions of crystallisation and subsequent handling. This does not overlook the fact that some kind of irregular or mosaic structure may be induced by rough treatment subsequent to the growth process, e. g. by the various metallurgical processes. But this is something different from assuming the necessity for a mosaic running through all crystals, however formed.

1) Cleavage has recently been found to be an unreliable property of crystals. The author has shown that K_2SO_4 develops a new cleavage on 100 when Alizarin Yellow 50 is present in solution (61); similarly with $KClO_4$ in the presence of methyl orange or resorcin yellow. See also an early paper of Miers on cuprite (63).

5. The approaching surface-perfection of good crystals.

In spite of the many obviously distorted and warped crystals often encountered, good crystals are by no means uncommon. Measurements on these often give highly consistent results, the angles only differing by a slight margin from their average value. Thus, in one example of a spinel crystal consisting solely of the form $\{111\}$, there were 16 octahedron angles and if each individual deviation from the geometrical value of $70^\circ 32'$ were taken, the average deviation was found to be $0.9'$. On a crystal of carborundum, where the angles are not specified by geometry but each has to be found by averaging all similar angles, the mean deviation from a "best" average, on 41 angles on one crystal was $1.9'$. A similar result

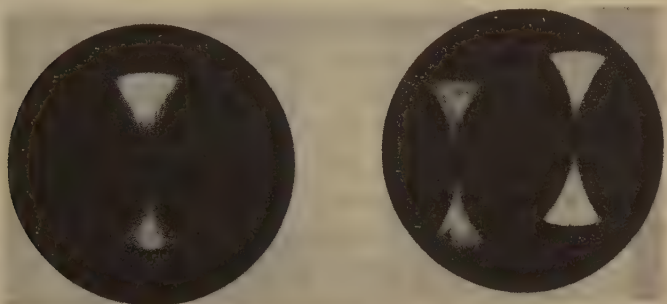


Plate II. Images of a Websky slit, reflected from a crystal face; 5 mins separation between each.

Plate III. Images reflected from a grown face (l. h.) and a cleaved face (r. h.) of $K_2Cr_2O_7$.

for a crystal of ferrous sulphate heptahydrate was, for 26 angles (all that could be measured) $2.6'$. This means that pairs of opposite faces are practically plane-parallel and the angles between such pairs agree to within so small an error that it is difficult to imagine such a state of affairs if a structure of differently oriented blocks is to be allowed, running all through the interior. But there is an even more simple pointer to the perfection of crystals than this. All optical goniometry depends upon the possibility of securing sharp, clear images of a collimator or other slit in a telescope, after the light has suffered a reflection at a crystal surface. Now if this crystal surface is only the upper surface of an assemblage of blocks with orientations which are random between certain small limits, the same structure might be expected to show itself at the surface. The amount of orientation, a fraction of a degree, ought then to show itself in a broadening of the signal-image, since the particles whose orientations differ are of dimensions at least 0.5μ and will reflect ordinary light.

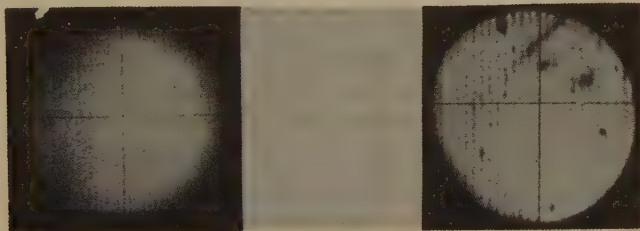
Plate II was produced in the following manner: a reflection from a (111) surface of spinel was led on to a photo-plate and an exposure made. The crystal was turned through three successive stages of $5'$, and there is a total separation between the two ends of $15'$. This would not seem to be too high a figure to put to the mosaic block deviation of many crystals and no image ought to be obtained with a narrower width than this. Actually the image from the nearly perfect spinel (111) can be set to a $\frac{1}{4}'$, and it is obvious from the photograph that a width of one minute would be detectable. As an example of the kind of surface to be found on a crystal of the imperfect, artificial type, a crystal of $K_2Cr_2O_7$ was used. An image of an outer pinacoid face (i. e. produced by growth) was set and photographed. Then the same crystal was cleaved on the pinacoid and thus a parallel surface to the first was exposed to view. As shown by the other photograph, there is little difference between the two and both are much too narrow to allow of any other interpretation than that there is no mosaic structure in the surface or on a cleavage plane below it. Actually, both images could be set by eye (on the Fuess no. 2a goniometer) to $\frac{1}{2}'$.

6. Optical evidence for crystal-homogeneity¹).

There are several optical instruments which are used in measurements of precision and which depend for their success upon crystals of different kinds. As their explanation depends upon interference of light, frequently over large distances, the evidence supplied by the degree of precision involved may, if only qualitatively, support the view that crystals are fundamentally homogeneous in character. Thus . . . (a) Apochromatic objectives are built with N.A.s of 1.41, and even over, and with a resolving power of 0.15μ . There is a crystal used in the construction, viz. fluorspar, one of the "ideally imperfect" type. Yet the light is able to interfere after travelling through several millimetres of this substance, i. e. after passing through several thousands of blocks, differently oriented, and possibly with cracks between them. Similarly, quartz is used in the manufacture of "monochromats" for use with Cadmium light ($275\mu\mu$) and a resolution of 0.1μ and magnifications of nearly 4000 are possible (62). Slight changes in the orientation of quartz blocks would have an important effect in altering the phase relationships of the interfering rays, as the refractive index varies with the direction. (b) Interference over huge distances have been found possible in certain crystals. By means of the spectroscopic analysis of polarised light which has passed through a crystal plate, (e.g. Th. Liebisch, "Physikalische Krystallographie" p. 469)

1) See also the author's contribution: this vol, p. 410.

interference in thick plates may be detected. In a private communication from proofs O. T. Jones and H. H. Thomas, they inform me that they obtained results, though they did not feel it necessary to publish them, with a section of topas of 1 inch in thickness. This would seem to indicate a high degree of homogeneity, as would the data given by F. E. Wright (54), in which he describes how, by certain optical combinations, birefringences of extremely minute values could be detected. Thus with a modified "Bravais" double plate and a "Biot-Bravais" compensator, he states that Koenigsberger claimed a sensitiveness reaching down to $0.2 \mu\mu$ while he himself (F. E. W.) claimed to be able to reach below $1.0 \mu\mu$. Such sensitiveness is unthinkable unless the materials used are highly homogeneous and they consist of combinations of quartz wedges and plates and thin mica plates. (c) Other crystal properties might be cited, though the extent of homogeneity required in their cases is uncertain. Thus, the external conical refraction of aragonite as observed was within $2\frac{1}{2}'$ of the value arrived at from theory. Sufficient has been shown, however, to indicate that the mosaic theory applied to crystals raises grave difficulties in many directions and the whole problem requires careful thrashing out with a view to its proper establishment or to its elimination.



IV a.

IV b.

Plate IV. Earliest photographs of Interference Lines. IV a: $K_4Fe'''(CN)_6, 3 \cdot H_2O$,
IV b: K_2SO_4 . See also the author, this vol., p. 410.

Summary.

(1) The different types of mosaic are reviewed: of these, those of Smekal and Zwicky rest without reliable experimental basis and their theoretical conclusions have been disputed.

(2) The Darwin mosaic rests upon the evidence of X-Ray reflection from crystal surfaces. A number of experimental facts are given which show the difficulty of accepting the mosaic theory. The theory is discussed in the light of crystal-growth, cleavage, etc.

References.

1. Buerger, M. J., Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Techn. Publ. **17** (1932) 177.
2. Buckley, H. E., Z. Kristallogr. **75** (1930) 15.
3. Retgers, J. W., Z. physik. Chem. **12** (1893) 582.
4. Smekal, A., Physik. Z. **26** (1925) 707.
5. Smekal, A., Z. Physik **36** (1926) 288.
6. Smekal, A., Z. techn. Physik **7** (1926) 535.
7. Smekal, A., Z. Physik **45** (1927) 869.
8. Smekal, A., Ann. Physik **83** (1927) 1202.
9. Smekal, A., Z. Elektrochem. **34** (1928) 472.
10. Smekal, A., Z. Elektrochem. **35** (1929) 626.
11. Smekal, A., Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 108.
12. Smekal, A., und Quittner, F., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 162.
13. Smekal, A., Z. Physik **55** (1929) 289.
14. Smekal, A., Z. techn. Physik **11** (1930) 65.
15. Manteuffel, I., Z. Physik **70** (1931) 109.
16. Seljakov, N. J., Z. Kristallogr. **83** (1932) 426.
17. Joffe, A. F., und Kirpetcheva, M. V., Philos. Mag. **43** (1922) 204.
18. Jost, W., Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 88.
19. Braunsbek, W., Z. Physik **44** (1927) 684.
20. Joffe, A., Z. Physik **62** (1930) 730.
21. Joffe, A., und Zechnowitzer, E., Z. Physik **35** (1926) 446.
22. Joffe, A., Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 65.
23. Joffe, A., und Lewitsky, M., Z. Physik **35** (1926) 442.
24. Tronstad, L., Z. techn. Physik **10** (1929) 445.
25. Taylor, G. I., Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 121.
26. Becker, R., Z. techn. Physik **7** (1926) 547.
27. Beilby, G., J. Inst. Metals **1911**, May Lecture.
28. Zwicky, F., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **15** (1929) 253.
29. Lennard-Jones, J. E., and Dent, B. M., Proc. Roy. Soc. London (A) **121** (1928) 247.
30. Miers, H. A., Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **202** (1903) 459.
31. Marc, R., Z. physik. Chem. **75** (1911) 710 etc.
32. Volmer, M., Z. physik. Chem. **102** (1922) 267.
33. Zwicky, F., Proc. Nat. Acad. Sci. **15** (1929) 816.
34. Zwicky, F., Physic. Rev. **40** (1932) 62.
35. Zwicky, F., Physic. Rev. **38** (1932) 1772.
36. Ejven, H. M., Physic. Rev. **34** (1929) 1385.
37. Volmer, M., Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 359.
38. Canfield, R. H., Physic. Rev. **35** (1930) 530.
39. Orowan, E., Z. Physik **79** (1932) 573.
40. Goetz, A., Physic. Rev. **35** (1930) 193.
41. Miers, H. A., und Miss Isaac, F., Trans. chem. Soc. **89** (1906) 413.
42. Hinshelwood, C. H., and Hartley, H., Philos. Mag. **43** (1922) 78.
43. Goetz, A., and Focke, B., Physic. Rev. **37** (1931) 1044.
44. Goetz, A., and Hasler, M. F., Physic. Rev. **36** (1930) 1752.
45. Goetz, A., Proc. Nat. Acad. Sci. **16** (1930) 99.
46. Goetz, A., and Hergenrother, R. C., Physic. Rev. **40** (1932) 643.

47. Zwicky, F., Proc. Nat. Acad. Sci. **16** (1930) 211.
48. Yuching Tu, Physic. Rev. **40** (1932) 662.
49. Darwin, C. G., Philos. Mag. **27** (1914) 315.
50. Darwin, Bragg and James, Philos. Mag. **1** (1926) 897.
51. Baker, H. B., and Adlam, G. H. J., Trans. chem. Soc. **1911**, 507.
52. Buckley, H. E., Z. Kristallogr. **82** (1932) 31.
53. Buckley, H. E., and Cocker, W., Z. Kristallogr. **85** (1933) 58.
54. Wright, F. E., "The Methods of Petrographic Microscopic Research", publ. by The Carnegie Inst. Washington 1911.
55. Zwicky, F., Proc. Nat. Acad. Sci. **17** (1931) 524.
56. Zwicky, F., Physic. Rev. **35** (1930) 283.
57. Canfield, R. H., Physic. Rev. **35** (1930) 114.
58. Bitter, F., Physic. Rev. **37** (1931) 1176.
59. Traube, J., and Behren, W. v., Z. physik. Chem. **138** (1928) 85.
60. Liebisch, Th., "Physikalische Krystallographie", Leipzig 1891.
61. Buckley, H. E., Z. Kristallogr. **88** (1934) 122.
62. Barnard, J. E., and Welch, F. V., "Practical Photo-Micrography", London 1925 (Chapt. XI).
63. Miers, H. A., Philos. Mag. **18** (1884) 127.

The Crystallography Department, the University of Manchester,
May 8, 1933.

Received May 12th, 1933.

The Nonexistence of a Regular Secondary Structure in Crystals.

By

M. J. Buerger, Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge (Massachusetts).

(With 6 figures.)

Abstract.

A criticism of Zwicky's secondary structure theory is given. The experimental results alleged to support it are really misinterpreted, well understood phenomena, the theory itself is not in harmony with crystal phenomena, is internally inconsistent, and its theoretical prediction is based on a fallacy.

Experimental. The markings seen by Goetz on bismuth cleavage and alleged to be secondary structure gridwork, may be either cracks, tear lines, translation-gliding striae, twin-gliding striae, or segregate structure. Literature is cited to show that these may give rise to markings not to be distinguished from Goetz's by any criteria he took into account. Proof is then given that they are translation-gliding striae corresponding with Polanyi and Schmidt's elements $T = \{1\bar{1}1\}$, $t = [1\bar{1}0]$. Experimental evidence is also given that no "smallest triangle" exists in etching a bismuth cleavage surface, as required by Goetz, and that no periodicity within the limit of visibility can be found for the etch pattern. Straumanis reported the same negative evidence for zinc. Proof can easily be given with the aid of scratches that no periodic plastic character within the limit of visibility exists in metals or other crystals. Goetz's evidences for "block phase" in liquids are subject to a more reasonable alternative explanation of melting which cannot, offhand, be eliminated; in part, the evidence supposed to support a secondary structure theory is inconsistent with one. Goetz and Hergenrother's differing lattice and macroscopic expansion has already been observed in zinc, where it vanished for the pure metal; Goetz and Hergenrother's difference is probably due to a segregate, or other foreign, phase, for their bismuth contained 0.1% impurity. Johnson's "low dispersion diffraction" of atomic hydrogen beams on lithium fluoride crystals is due to translation-gliding striae, not secondary structure.

Crystallographic considerations. No single secondary structure will account for the planes of weakness of crystals in general, for cleavage and gliding generally occur on different planes. Intersecting glide planes are impossible with a secondary structure, but occur abundantly in crystals. Twin-gliding cannot be accounted for by secondary structure, yet it is one of the two possible modes of plastic deformation, both of which a secondary structure must explain if it is to explain deformation at all. Neither cleavage nor gliding along octohedral planes, which are well known, can be accounted for by a Zwicky-type secondary structure. Ordinary fine structure theory gives very adequate explanations for both gliding and cleavage. Zwicky originated his secondary structure for the primary purpose of accounting for inferior experimental strength. Müller has shown that theoretical gliding strength is in harmony with experimental values, and Joffé has shown

that crystals do not have inferior experimental breaking strengths if precautions are taken not to measure tearing strengths under the supposition that they are actual tensile strengths.

Secondary structure prediction. Zwicky has calculated the energy to be obtained from contracting an individual plane, using this as a basis for predicting a secondary structure. He has overlooked the fact that such a contraction involves the work of pushing the two halves of the crystal apart. When this energy is taken into account, the possibility of a secondary structure vanishes. It is true that an isolated plane spontaneously contracts to an identity period less than that obtaining in the crystal, but it is shown that it only contracts *if and because* the neighboring planes, between which it is sandwiched, have been first removed. *No work is gained from contracting a plane in the interior of a crystal*; rather, energy is required to effect this disarray.

Introduction.

In a series of papers, Zwicky (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) as well as Goetz and his collaborators (9, 10, 11, 12) have sought to establish the existence of a regular secondary structure in crystals. Zwicky's main reason for proposing the hypothesis at the very outset was to account for what he felt to be a lack of harmony between calculated and observed strengths of crystals. He assumed, therefore, that real crystals are composed of blocks within which the crystal structure is ideal and of high strength; between the blocks it is weak. The inter-block forces are the weak link in an otherwise very strong crystal structure chain. In view of the growing popularity of the secondary structure idea, it is desirable to point out wherein the experimental results alleged to support this hypothesis are consequences of well-understood crystallographic phenomena, wherein the hypothesis leads to certain important inconsistencies and fails to accomplish its purpose, and wherein the reasoning leading to the theoretical prediction of a secondary structure of the Zwicky-type requires consideration of further factors, which, when taken into account, actually predict the non-existence of a secondary structure of this type.

Experimental Evidence.

Visual evidence. The most direct alleged evidence for a secondary structure is of a visual nature. Goetz claims to have seen the secondary structure gridwork of bismuth (11). Essentially, however, the evidence is this: Goetz saw and photographed sets of apparently discontinuous markings of unknown origin running in the three directions on the basal cleavage of bismuth, parallel to the traces of the twin planes. Because these markings had spacings which were statistically regular to within 20 %, and because this spacing was commensurable with certain features

of an etching pattern which could be developed on the same surface, it was concluded that the markings were the Π -planes which outlined the elementary units of secondary structure.

This conclusion is open to criticism of both crystallographic and physical nature. In the first place, there are a large number of possible, well-established crystallographic features which fulfill the only properties Goetz took into account in his interpretation. The following occur immediately:

- | | | |
|-------------------|---|---|
| Deformation marks | { | <ol style="list-style-type: none"> 1. Cracks 2. Tear lines 3. Translation-gliding striae 4. Twin-gliding striae 5. Segregates resulting from exsolution of impurities. |
|-------------------|---|---|

Before considering these possibilities in detail, it is well to first justify the general possibility that the markings seen by Goetz may be due to deformation. This question has evidently been raised in unpublished discussion before, for Zwicky says in a late paper (15):

"The experiments involved also dispose of the trivial objection that the patterns which we have observed on the Bi-single-crystals are due to slip lines on an otherwise ideal lattice."

The bare fact that a cleavage surface was used is sufficient evidence that plastic deformation was involved, however, for it is impossible to stress a plastic substance enough to make it fail by cleavage without first having plastically deformed it. This is the very meaning of the position of the yield point on a stress-strain diagram. Had Goetz's observations been made on the fresh external surface of the dendrites carefully withdrawn from a bismuth melt, this objection would not be so impelling. Fortunately, a good description of Goetz's method of producing cleavages is available (16), and it leaves no doubt that plastic deformation has been accomplished. Goetz's statement that his method of cleaving crystals leaves a flat surface has no bearing on whether or not there has been a deformation of the surface, for regularly distributed deformation leaves an originally flat surface just as flat. Convincing proof is given by Straumanis' photograph (17), if this is necessary. It must therefore be conceded then that Goetz has not eliminated deformation marks from consideration in any way. Indeed, certain features of his description of the markings almost require them to be those of plastic deformation, as discussed beyond. The justification of these various possibilities may now be considered more in detail:

1. Cracks of quite regular arrangement, and presenting an appearance not unlike that of Goetz's photograph, have been described for antimony (18), so they should not, offhand, be considered impossible for the sister element, bismuth. The fact that the crack traces run at 30° to the particular twinning traces in antimony, whereas the pattern in Goetz's bismuth consists of lines parallel with the twin traces, does not in itself exclude the general possibility of cracks from consideration.

2. The spacings of tear lines in galena have been accurately measured by Dean and Koster (19) under the impression that they were translation striae. They used an optical system identical with Goetz's and sought to give further credence to Zwicky's secondary structure theory. The measured spacings deviate even less from the mean than the maximum error attributed by Goetz to his measurements of the line spacing in the unknown pattern. Dean and Koster were unaware that these markings had already been shown by the writer (20) to be tear lines. Head's (21) fig. 4 gives a photograph of these.

3. Translation-gliding striae frequently appear in sets whose superficial appearance cannot be distinguished from the markings shown by Goetz. In this connection, attention may be called to the photographs given by Veit (22), Head (23), and Dean and Koster (24). These differ in no essential particular from Goetz's. Rosenhain (25), and Dean and Koster (26) have measured the spacings of these markings and have found them to be statistically regular.

4. Twin-gliding also produces markings which cannot be superficially distinguished from those of Goetz's. Markings other than the coarse twin-bands which Goetz has assumed to be the only known varieties of twin markings, may be seen in the photographs of Mügge (21), for example, as well as elsewhere. While twin striae are commonly coarse, they are quite as frequently so fine as to be indistinguishable from translation-gliding-striae without the application of crystallographic criteria (28).

5. Segregate structures cannot be eliminated from the list of those markings similar to Goetz's. Although they are not deformation markings, they are included here for the sake of completeness and because Goetz and Hergenrother's interesting results on the anomalous expansion of bismuth crystals may find explanation in segregations, as explained later.

All of the above markings have an appearance not dissimilar to those described by Goetz, and fit the only features of the markings taken by him to prove that they are the Π -planes of a secondary structure. This

does not imply that markings 1—5 cannot be distinguished from one another and from possible *II*-planes, for this is customarily done by crystallographers. Mügge's early writings (29) either implicitly or explicitly give most of the deformation criteria in common use. In addition, certain internal evidence contained in Goetz's description allows some suggestions as to the origin of the markings:

First, Goetz states that the markings are made plainer by a slight defocusing of the microscope, which shifts the illumination. This immediately makes it plain that the lines are relief markings on an apparently flat surface; this is a test well known to microscopists, utilized, among other ways, in a surface relief test of hardness (30) as evidenced by differential resistance to grinding abrasion. This eliminates possibility 1 in its purest form, from consideration, although not unequivocally. It is in complete harmony with certain kinds of 2, and with 3, and 4 in all forms. There are standard ways of distinguishing between the remaining 2, 3, and 4.

This does not eliminate any of these from 5 with any certainty. However, the system of lines has a very suggestive earmark of deformation of some sort. This is that lines appear much more abundant in two of three possible directions, and very sparse in the third possible direction as indicated by the camera lucida drawings. In fact, the photograph given shows *no* obvious third set of *straight* lines, although it does show wavy tear lines in this direction. This is commonly observed in sets of deformation marks and is due to stress resolution. The probability that Goetz has mistaken one of the above types of markings for secondary structure is so high as to be almost a certainty.

This section may be concluded by summarizing the deformation markings known to occur in bismuth, which have not in any way been eliminated from consideration as interpretations of the markings observed by Goetz:

feature	translation-gliding (31), 3	twin-gliding (32), 4
notation of feature	$T_2 = \{111\}$ $t_2 = [1\bar{1}0]$	$K = \{410\}$
trace on perfect cleavage	3 sets of lines parallel to twin bands	3 sets of lines parallel to twin bands

Identification of Goetz's markings. The writer has studied the cleavage surfaces of bismuth with a view to identifying Goetz's markings. While a complete identification could not be made owing to

the necessity of working on different material, this much is certain: Markings which cannot be distinguished from those photographed and described by Goetz can be brought about by the plastic deformation involved in cleavage, and can be rendered² obvious by very slight, purposely caused deformation. The marks prove to be translation-gliding striae corresponding with Polanyi and Schmidt's (34) elements, $T = \{1\bar{1}1\}$, $t = [1\bar{1}0]$. A photograph of a single set of these markings is given in fig. 1, at low magnification. They are equally apparent at high magnification, and can be produced in sets of one, two or three directions parallel to twin bands.

Etching evidence. In the same paper (11) in which Goetz described the markings on bismuth cleavage surfaces, he also described the pattern obtained by etching this same surface. This pattern consists of equilateral triangles, all in the same orientation, the corners of any triangle resting support-like against the sides of neighboring triangles. This pattern has been taken by Goetz and Zwicky as evidence of secondary structure.

The writer has also examined the etch figures on the basal cleavage of bismuth. A trick which may be utilized in studying the progressive growth of etch pits is to seek a microscopic field which contains a tear line (20) of relatively large cleavage level difference. During etching, the surface of the lower cleavage at the tear is in a protected corner. The etchant can only reach it after passing over other crystal surfaces, and this reduces its concentration and activity. Etching activity increases with distance from the tear. In such regions, then, it is possible to study etch pits in all stages of development. Fig. 2 and 3 give photographs of regions of this sort.

From a study of tear line regions, as well as normal regions, several facts become apparent: First, there is no "smallest triangle" with a side



Fig. 1. Cleavage surface ($11\bar{1}$) of bismuth single crystal, $\times 17$. The heavy lines are twin bands, the delicate, branching lines are tear lines, and the fine horizontal ruling is a set of translation-gliding striae indicating the translation: $T_2 = \{1\bar{1}1\}$, $t_2 = [1\bar{1}0]$. The lats feature is visible up to the highest magnifications, at which it is indistinguishable from Goetz's markings.



Fig. 2A.

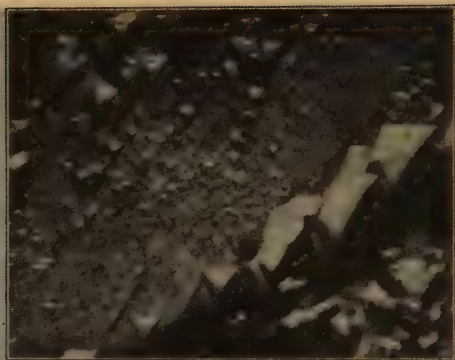


Fig. 2B.

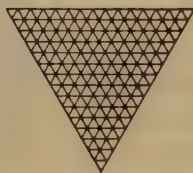


Fig. 2C.

Fig. 2. Etch pattern on (111) cleavage of bismuth single-crystal, photographed in the region of a tear line; A. $\times 600$ (green light); B. $\times 1120$ (green light); C. Goetz's grid, $\times 1120$. Note that this does not register with the pattern of 2B or 3B, which are to the same scale.



Fig. 3A.

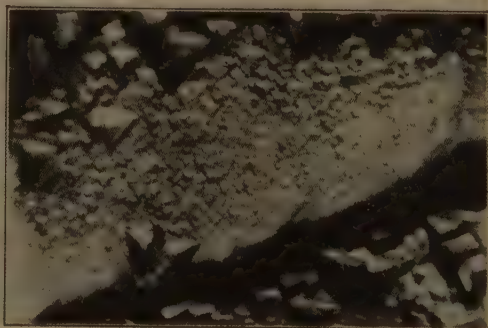


Fig. 3B.

Fig. 3. Etch pattern on (111) cleavage of bismuth single-crystal, photographed in the region of a tear line; A. $\times 600$ (green light); B. $\times 1120$ (green light).

of 1.4×10^{-3} mm. as claimed by Goetz. Perfect triangular pits can be made out down to the resolving limit. Second, there is no periodic spacing of etch pits at intervals which are multiples of 1.4×10^{-3} mm. as called for by Goetz. Many sets of pit spacings are below this limit. An inspection of the photographs will show that, furthermore, there is no apparent periodic distribution of pits, and that no net whatever can be drawn through them. In confirmation of this, the etched cleavage gives no diffraction effects in the visible region, which are to be expected if the distribution has a periodic basis. The location of the etch pits is at random, except that tear lines of very minute level differences are loci of preferential position.

This is quite in harmony with Straumanis' (33) observations on the evaporation and etch figures of zinc. No periodicity could be observed on the corresponding natural basal plane of pure sublimation-grown material. On the other hand, a pretty clear sheeting periodicity is observable at right angles to the basal cleavage due to lineage structure. (Straumanis has unfortunately referred this sheeting to Zwicky's secondary structure. The matter is discussed in another publication (52)).

Finally, a single experimental proof may be given that no secondary structure of the Zwicky type is present down to at least the resolving limit. Delicate scratches may be produced on either a fresh, or slightly etched, cleavage surface, as by wiping it with a towel. Down to the resolving limit, the most minute scratches are perfectly uniform along their lengths, giving no hint of a periodic plastic character of the crystal surface. Since a Zwicky type secondary structure implies this periodic plasticity, this simple experiment rules out a secondary structure within visible limits.

Crystal growth.

Goetz (10) has given three related lines of evidence alleged to prove that liquids near the melting point contain unit blocks. These are:

1. Single-crystals inherit the twin orientation of a twin band in the seed even if the seed has been melted several millimeters back beyond the twin band.

2. In Goetz's recrystallizing device, recrystallization is accomplished by migration of a liquid region in a linear line-up: seed-liquid-crystal. By applying tension to the "crystal", thus constricting the liquid region, the growing crystal takes on a twinned orientation with respect to the seed, as if the liquid region had been deformed by twinning.

3. If a polycrystalline rod is run through the recrystallizing device as above, but adjusted so that the maximum temperature is only slightly

above melting, the original crystal pattern is reproduced in the recrystallized rod in spite of the fact that it has been melted. If the temperature is higher, a crystal pattern different from the original results.

Evidence 2 must first be ruled out of consideration as a substantiation of Zwicky's theory on the particular grounds that the very nature of this kind of a secondary structure requires mechanical movements to take place between blocks and not within the perfect structure of a block by shear (twinning). Zwicky's secondary structure theory does not even provide for the relief of stress by twinning. This will be discussed further beyond.

Evidences 1, 2, and 3 do not necessarily indicate "block phase" in the liquid, for each of the phenomena must necessarily occur anyway if the crystals are based upon a dendritic skeleton. Melting of such a crystal requires it to melt first at interlineage boundaries which have high energy. Once this has occurred, a gradient is established from melted material to unmelted remaining crystal, so that the crystal tends to unbuild in reverse order of its upbuilding. As a result of this, dendritic skeleton threads must be left. The fact that the surface looks molten and runs, is therefore no assurance that internal dendrites are not left. Consequently, twin orientations will be preserved in spite of surface liquidity, which predicts 1. The exceptionally plastic threads covered by liquid at the melting will twin as ordinarily, when stressed, which predicts 2; and, as is well known, the remaining skeletons will determine a new crystalline pattern the same as the one from which they were derived, which predicts 3. Of course, if one makes sure the dendrites are melted by raising the temperature sufficiently, entirely new crystalline patterns will result, which also satisfies 3.

One can say that all these results are expected from ordinary crystal considerations and therefore they cannot constitute evidence for a secondary structure or for "block phase" in liquids.

Thermal expansion. Goetz and Hergenrother (14) have recently shown that the expansion of the bismuth lattice as measured by X-ray reflection angles, and the expansion of the crystal measured in the ordinary megascopic manner, are not exactly the same. This indicates that the ordinary expansion of crystals is due to two parts; an expansion of the bismuth crystal structure as known from X-rays, and an expansion of something else also present in the crystal. Goetz and Hergenrother have called this latter material "decrystallized". In addition to this dual expansion, the megascopic expansion at 75° C.

shows a break characteristic of a polymorphic transformation which is completely unrepresented in the lattice expansion.

Goetz' and Hergenrother have given no reason for the pseudopolymorphic transformation point, but have advanced the following suggestion to account for the "decrySTALLIZED" material: Zwicky's secondary structure hypothesis provides for large unit blocks of crystal material nested together, the boundaries of the blocks being crystal structure continuous with that of the blocks on both sides, but having a different density. Goetz and Hergenrother suppose that the decrySTALLIZED material may reside in this locus, and that the amount of such material increases with temperature. In the region of the melting point they estimate that 30% of the material is in the decrySTALLIZED state. This is sufficient to more than completely surround each block with decrySTALLIZED material, and it is difficult to see just why the blocks support their own weight. The strength of the crystal ought to be something near the order of the strength of liquid bismuth. To take a conservative attitude, any material which is sufficiently far removed from crystalline regularity to fail to give X-ray diffraction effects is liquid in its physical properties, and in time, at least, would allow the blocks to slip apart of themselves, skidding on this lubricant.

This same explanation, however, could be applied with even better reason to interlineage boundaries (51), for an actual discontinuity is certainly present there. At the same time, lineage structure has the advantage of providing a completely interconnected rigid structure which would not fall apart like Zwicky's blocks if lubricated with "decrySTALLIZED material".

As a matter of fact, however, Goetz' and Hergenrother's results do not necessarily require the conclusion they have drawn. All that is required is that something, which may be either "decrySTALLIZED" or even crystalline, be present in the bismuth single-crystal, provided only that it does not give X-ray diffraction at angles coincident with the bismuth angles explored. This gives limitless possibilities. In view of the fact that the bismuth stock used had some 0.1% impurity, the simplest explanation would be that some segregated exsolution phase is present within the bismuth which contributes its expansion to that of the bismuth structure, giving rise to an entirely different macroscopic expansion. The latter depends not only on the individual expansions of the phases present, but also their amounts, and the latter varies in a complex way with the temperature. Goetz' and Hergenrother's pseudopolymorphic transformation point may thus be a transformation

in or connected with the segregate or other impurity phase. A related explanation has been advanced by Guertler and Anastasiadis (34), for an entirely similar set of anomalous transformations in zinc, after showing that these were absent in pure zinc.

Whether this is the particular explanation or not, it is certain that a metal bar inhomogeneous with respect to structure or purity cannot be expected to give identical lattice and gross expansions.

Diffraction of atomic beams by crystal surfaces. In investigating the wave character of a beam of hydrogen atoms by reflection from the surface of a *LiF* crystal, Johnson (35) noted a set of smudges near the photographic record of the specularly reflected beam, and running in directions corresponding to the crystal directions [100] and [010]. He interpreted this as evidence for a lattice of large spacing and therefore for the existence of a Zwicky-type secondary structure. In the further investigation of this effect (36) the dispersion of the apparatus was increased by making use of an incidence angle nearer to grazing. With this improvement in technique,

"The secondary spectrum appears in the photograph as the diffuse band running out from the specular beam and, contrary to hopes, it is still unseparated from the specular beam" [p. 512].

No diffraction maxima or minima appear corresponding to the secondary lattice spacing given by Zwicky. In spite of this negative evidence, Johnson concluded that the effect supported the existence of a secondary structure, but that either its periodicity was incorrectly given by Zwicky's theory or that the secondary structure was irregular.

The actual evidence, however, does not necessarily require a secondary structure for its interpretation. As a matter of fact, the smudges require only two things:

1. Some repeated structure parallel to [010] and [100].
2. A repeat spacing of greater order of magnitude than the atomic intervals, and not necessarily regular.

LiF crystals have a well-recognized structure on cleavage surfaces with just these qualifications, namely translation-gliding striae corresponding with the gliding elements $T = \{101\}$, $t = [10\bar{1}]$, which are common to all alkali halide crystals of the sodium chloride structural type (40). Crystals of this type cannot be cleaved without covering the surfaces with these delicate markings. An exaggerated example of the surface pattern so produced has already been given in the case of bismuth in fig. 1. The surface of a crystal containing translation striae is, in

general, cylindrically wavey. If these waves do not give rise to diffraction effects, at least they must produce smearing of the specularly reflected beam about the axes of the waves. This is exactly the appearance of Johnson's photographs. Johnson's effect must necessarily be produced from such markings whether a secondary structure is present or not, hence it cannot be regarded as evidence for a secondary structure. As a matter of fact, the case for a secondary structure is greatly weakened, if not actually refuted, by Johnson's failure to find the predicted (37) effect, at the predicted place.

Crystallographic Considerations.

The theory of secondary structure as set forth by Zwicky has many points which are in total discord with the crystallographic facts. It is also internally inconsistent in several respects from a crystallographic or crystallophysical point of view. These situations will be discussed below.

Multiple secondary structures. The purpose of a Zwicky type secondary structure is mainly to account for various supposedly premature failures of crystals under stress. Both gliding and cleavage must therefore be accounted for. The thing which has escaped the attention of the proponents of this theory, however, is that, in general, cleavage and gliding do not occur on the same plane. In other words, the strength minima for these kinds of crystal deformations do not coincide, except in special cases. An outstanding example of this is NaCl , which cleaves along the three $\{100\}$ planes, but translation-glides along the six completely different $\{110\}$ planes. Zwicky has made his secondary structure calculations for this very crystal, and has come to the conclusion that the Π -planes are along the $\{100\}$ planes. This accounts for cleavage, but, if Zwicky is right in implying that the yield point is due to slipping on Π -planes, then there is no possibility whatever for rocksalt to yield by translation-gliding, for the $\{100\}$ Π -planes of weakness are set so as to inhibit, not encourage, gliding. In order for gliding to take place on Π -planes, there must be a completely different secondary structure in addition to the one necessary to account for cleavage. This situation is not unique in rocksalt; it is present in every alkali-halide crystal, representing two distinct types of crystal structure, and also in MgO , CaF_2 , ZnS , BaSO_4 and KClO_3 . The list is limited mainly by lack of gliding data (29).

The same situation is present with regard to cleavage alone or gliding alone. This is especially acute in cases where a crystal has more than

one set of gliding planes. For example, $BaSO_4$ (38) translation-glides along $\{001\}$, $\{011\}$, $\{102\}$, $\{010\}$, and possibly along $\{110\}$. The ascertained directions of the glides require multiple secondary structures if gliding occurs only by slipping between blocks.

Intersecting glide planes. Gliding may take place simultaneously along two or more intersecting glide planes at once (see, for example, the photograph by Head (39)). This rules out the possibility of gliding occurring exclusively on Π -planes, for then this could only occur provided the gliding distance was an exact multiple of the Π -plane spacing. To require this of the crystal would be absurd, and it clearly shows that gliding units are sheets of atomic thickness, not of Π -plane spacing thickness.

Twin-gliding. In the case of twin-gliding, secondary structure supplies no mechanism at all. Twin-gliding requires a mechanism consisting of shearing of sheets of atomic thickness, or rotation of complete secondary structure blocks. The latter mechanism is physically absurd, and geometrically impossible on the basis of volume requirements. *In other words, there is no crystallographic possibility of producing a twin by shearing secondary structure sheets along weak Π -planes.* If therefore, it is admitted that shearing along planes of atomic dimensions can be produced by stresses causing plastic deformation (and there is no way out of this) *there remains no reason for a secondary structure so far as plastic deformation is concerned.*

Geometrical objections. In the following discussion, reference will be made to the isometric crystal system, for the sake of definiteness, but the discussion applies with equal force to other crystal systems by distortions of lengths and angles of the secondary structure units involved.

The essence of Zwicky's secondary structure is that it divides the crystal into units by means of Π -planes. The entire crystal structure must have *through* Π -planes of weakness; if the structure does not have through Π -planes, then it cannot pretend to account for failure along the observed planes by gliding or cleavage. Furthermore, these unit blocks are not only bounded by through planes, but they must be equal and identical, by energy requirements, and isometric by symmetry requirements.

Now, it is geometrically impossible to pile together equal units bounded by octohedral Π -planes, for the simple reason that it is impossible to stack pure octohedrons, without leaving voids between. It is only too well known that voids in the crystal structure of this sort do not

exist, as shown by the harmony between observed densities and densities calculated from cell data. There is only one way out of this difficulty: fill in the tetrahedral voids between the octohedra with crystal structure, which gives a composite secondary structure containing units of two sizes, symmetries, volumes, surfaces, and generally, energies. This violates the symmetries of most crystal structures and is contrary to the spirit of secondary structures of Zwicky's type; which requires equality of units.

This difficulty must be faced in all crystals having octohedral weakness, including such crystals as diamond, all CaF_2 -type crystals, all bismuth-type crystals (Goetz's type case), with regard to cleavage; and in ZnS , CuFeS_2 , sulfur, all the face-centered cubic metals, and all the bismuth structure metals, with regard to translation-gliding.

This plainly indicates that these weakness planes are on an atomic scale. Another way of looking at it is that certain spacelattices required to explain weakness planes, are impossible in solid secondary structures based on Π -planes of the Zwicky type.

The writer (40) has already shown that the planes along which gliding occurs, and the direction of the gliding movement is completely fixed by the fine structure of the crystal itself. Similarly, it has been shown by Huggins (41), Wooster (42), and many others that the cleavage characteristics of crystals are determined by their respective fine structures.

Strength. In view of the above, one may reasonably inquire into the grounds for using a secondary structure to explain crystal weakness. Zwicky has repeated in all of his publications some statement to the effect that crystals have an experimental strength much inferior to that required by the lattice theory of crystals. It was this very anomaly which his secondary structure was designed to clear up.

One must now clearly distinguish between plastic deformation and rupture, or between gliding and cleavage. Zwicky has failed to do so in many cases for example (43):

"Such a lattice would indeed be perfectly elastic for any load not causing actual rupture."

Criticism of this sort of misunderstanding has already been published by Gough and Cox, who say (44):

"It must suffice for us to state that we do not accept the view that the force or energy theoretically required to produce perfect plane slip is many times greater than the value determined by experiment. In the process of pure slip, no atom bonds (except those at the front and rear edges of the slip planes) need to be broken,

so that analyses based on theories of rupture energies appear to us to be inapplicable."

When the actual process of gliding is taken into account, there is no discrepancy between calculated and observed values for yield point. Müller (45) has shown that very general considerations lead to gliding strengths of the same order of magnitude as those actually found by Joffé, Kirpitschewa and Lewitzky (46), who have clearly distinguished between gliding and breaking strengths by employing a rather delicate X-ray method for determining the onset of general gliding.

Incidentally, it is possible to test breaking strength without the intervention of gliding. Zachariasen (47) has shown that glasses are structurally equivalent to crystals lacking identity periods. Now it is the presence of identity periods alone which permits the possibility of gliding in crystals (40), consequently glasses cannot glide. Griffith (48) has shown that glasses suffer from the same deficient technical strength that crystals do, but has offered very satisfactory evidence to show that this is due to surface cracks, and that tearing strength, not rupture strength is ordinarily measured. Provided precautions are taken against these, glasses show their expected strengths.

Joffé (49) has unequivocally shown that provided precautions are taken to insure that the experiment actually measures rupture strength and not tearing strength, there is no discordance between experimental and calculated results with regard to crystals either. Hence, no secondary structure is called for to account for rupture. It is interesting to note that this very argument was used by Zwicky before the invention of his secondary structure theory, to prove the necessity of surface cracks (1).

This pretty clearly disposes of the necessity of a secondary structure to supply the Π -planes for either gliding or cleavage.

Attention has been called to the fact that crystals undergo a slight yielding even within the region of validity of Hooke's law. Zwicky (50) has cited this as an example of the failure of the ordinary theory of crystal structures to explain their properties. As a matter of fact, this is a direct consequence of the lineage structure (51, 52) of crystals, as is also elastic after effect and hysteresis.

Secondary Structure Prediction.

Since there appear to be no experimental results on record which require a secondary structure of the Zwicky type for their explanation, one may reasonably inquire why Zwicky's calculations lead to the

prediction of such a structure. The writer believes that this prediction has as its basis a hidden false assumption, the nature of which is revealed by the history of development of the secondary structure notion.

Development of the Secondary Structure Notion. In calculating the theoretical strength of rocksalt on the basis of its known crystal structure, Zwicky (53) incidentally calculated the identity period of a single, isolated (001) plane and found it to be about 5% less than that of a corresponding plane within the crystal. Lennard-Jones and Dent (54) later made calculations of the identity periods of isolated (001) planes of all the sodium and potassium halides, finding them all to show spacings 5–6% less than within the crystals. They remarked that this contracting tendency must be present in the boundary (001) planes of the crystals themselves and that this might lead to cracking at the surface.

Now Griffith (48) had already demonstrated that in the case of glass, at least, the low experimental strength as compared with theoretical strength could be accounted for by assuming that the glass failed by tearing initiated at surface cracks. Griffith backed his ideas with very compelling experimental evidence, and Joffé (49) subsequently applied the idea of surface flaws to crystal strengths. Zwicky (4), therefore, borrowed Lennard-Jones and Dent's suggestion of possible surface cracks in crystals as the mechanism for the formation and existence of these surface flaws. He pointed out that the cracks should have a uniform spacing given by

$$L = 400 R/\gamma$$

where R is the lattice constant and γ is the percentage linear contraction of a plane when isolated from the crystal. He also gave an expression for the depth of the cracks, based on the supposition that the energy release by the contraction of the surface plane would be used in producing the new surfaces of the crack. For the purpose of cataloguing, call this type of crystal imperfection, A . He also suggested a possible extension of the cracking of this nature into the interior of the crystal, separating it into blocks. Call this imperfection, B .

Evjen (55), then proceeded to show by purely atomic energy calculations that an $NaCl$ type crystal with a patchwork imperfection of type A might possess a smaller energy than an ideally perfect crystal, under certain conditions. Evjen also claimed that the same type of calculations could be extended to a type B structure.

So far, the structures suggested had been of the nature of contractions and consequent cracking of the outer crystal surfaces and of the

formation of new interior surfaces by the same mechanism. Within a few days of the presentation of Evjen's paper, Zwicky (2) contributed a second one suggesting a modification of the type *B* structure which avoided the production of new surfaces by the expedient of letting certain interior planes of a crystal, known as *H*-planes, contract without dragging the nearby crystal structure with them. A *H*-plane simply contracted its 6% without regard to the rest of the structure, the 6% volume so vacated being filled by other atoms (fig. 6). Call this secondary structure *C*. In a letter to the editor of the *Physical Review*, Canfield (56) immediately protested the validity of the line of reasoning leading to this last structure. Zwicky (57) replied by giving numerical values for the energy changes involved in the production of (001) *H*-planes in *NaCl*. The net energy change given by Zwicky's calculations was negative, thereby showing a decrease in potential energy due to the formation of *H*-planes, and therefore indicating that an *NaCl* crystal with a secondary structure was more stable than one without such a disarray. In a subsequent paper, Zwicky (3) modified the numerical values of the individual energy estimates somewhat, without affecting the negative character of the total energy change. Canfield (58) accepted the reasoning outlined in Zwicky's reply, subject only to the proviso that Zwicky had failed to establish that atoms going into the volume vacated by the contraction of *H*-planes lose as much energy as if they settled on a normal crystal surface. Quite apart from this, Canfield also proved that in a homopolar crystal held together by purely central forces, a secondary structure is impossible, or at least unstable. It should be pointed out that this argument against the existence of a secondary structure loses a certain amount of force, because in the same paper, Canfield proves that the same assumption of pure central forces allows the existence of only the five crystal classes of the isometric system as possible crystals. Since homopolar crystals are known which do not belong to these five classes, it may be inferred that the forces between the atoms of crystals are not necessarily central forces. This detracts somewhat from the generality of Canfield's proof that a secondary structure is unstable, for which proof the same assumptions have been utilized. Nevertheless, Canfield's reasoning is rigorous and his method contains the gist of a disproof of the existence of a secondary structure.

The remainder of Zwicky's papers have been devoted, in the main, to embellishments of the general idea of a secondary structure, and new suggestions as to how convenient a secondary structure becomes in explaining certain phenomena relating to crystals which Zwicky feels

are anomalous. In these papers his type *C* secondary structure is regarded as proved, or is explicitly or implicitly assumed, as, for example, by references to his papers setting forth this structure.

Since the completion of the first draft of the manuscript of this paper, some of Zwicky's work has been questioned. Orowan (59) has claimed that Zwicky's calculations of the polarization energies released in the formation of a type *C* secondary structure are incorrect, and that when the calculations are correctly made this source of energy proves to be so small that, when added to that gained from contracting a Π -plane, there is still not enough to take care of the disarray caused by the formation of new surfaces, etc.

Smekal (60), calling attention to Orowan's work in a letter to the Physical Review has stated his belief that there is no foundation for the reality of a secondary structure. In a letter replying to this criticism Zwicky (61) claims that Orowan has disregarded very essential facts which cannot be omitted.

The theoretical status of a secondary structure is therefore still undecided, so it is all the more desirable to point out the fundamental fallacy upon which the notion rests.

The fallacious assumption. A fatal, implicit and fallacious assumption runs through Zwicky's calculation predicting the reality of imperfection *B* and secondary structure *C*, as it does also through Evjen's elaborate calculations supposed to prove the possibility of the existence of *A* and *B*. It is this: when a plane contracts, by whatever mechanism it achieves contraction when isolated, its spacing interval with other planes remains unaltered. To put it another way, if a plane contracts areally, it does not change in thickness. Since both Zwicky and Evjen have used the sodium chloride structure as a special basis of calculation, this may be adopted again to illustrate the incorrectness of this assumption. Fig. 4 shows a two-dimensional analogue of a sodium chloride crystal (the reasoning can easily be generalized to three dimensions). The horizontal (001) plane, normally within the solid interior of the crystal, has the spacing shown. If the upper and lower neighboring planes within which it is sandwiched are removed, the central plane must contract as shown by the following purely qualitative reasoning: Consider the environment in the region of some atom, *F*, of the removed plane. *F* maintains the spacing *FC* by reason of the balancing of the forces, to the first approximation of (a) the unlike ion attraction *F—C* against (b) the like ion repulsion *FB*, *FD* (more approximately,

dipole $[F]$ against dipole $[AB]$ etc.), plus (c) the mutual electron shell repulsion FC , FB , etc.

So,

$$(a) = (b) + (c).$$

Similarly, from symmetry, B maintains its spacing BC for a like reason.

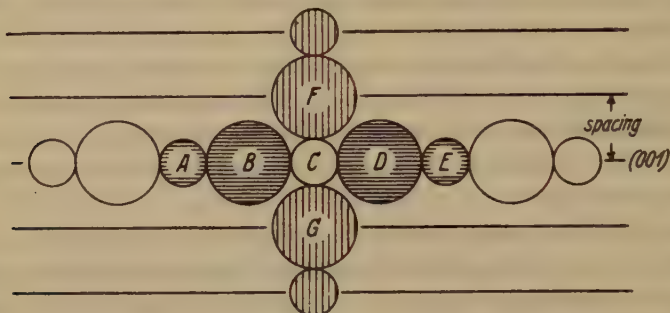


Fig. 4.

Now, the spacings BC and FC maintain a reciprocal relation; if FC is increased, BC automatically decreases antipathetically, or vice versa. The reason for this is twofold: First, if F is removed, the component of the like-ion repulsion, FB , tending to keep B away from C , is removed. Second, in the normal crystal configuration, B is kept away from C in part by the repulsion of their electron shells, (c). This coulomb force summation is crudely approximated in crystal-atom calculations by the expedient of replacing it by an empirical, lump, atom repulsion BC which varies as an inverse n^{th} power of the distance between atom centers, BC , where n is in the neighborhood of 8 or 9. The number n is determined empirically in any particular crystal. *It can be used in comparison only when the electron shells have identical shapes in both cases of the comparison.* If F is removed, the repulsion of the shells FC vanishes and allows the shell of C to bulge upward, and to contract at right angles to this, decreasing the spacing BC as if n had increased. Alternatively, if BC is forcibly decreased, this abnormal side repulsion forces the shell of C to bulge upward, increasing the repulsion CF , which increases the spacing CF as if n had decreased in this direction. The atoms behave as solid, deformable spheres or ellipsoids of nearly constant volume.

This decrease of interatomic distance BC in an isolated plane can be easily generalized to any ionic crystal, for in ionic crystals, the most important energy terms relate to immediate atom neighbors, which requires positive ions to be surrounded by an immediate coordination sphere of negative ions, and negative ions to be surrounded by immediate positive

coordination spheres. The picture presented in fig. 4 is therefore changed only quantitatively in other crystals, by reason of different coordination number, with some slight attendant complications. It is due to removal of this repulsion, (b) that Zwicky's and also Lennard-Jones and Dent's calculations show a decrease in identity period for an isolated plane.

Decrease in identity period must also attend the isolation of a plane according to the second reason given above, which is operative for both ionic and homopolar crystals. It may be concluded therefore that for any crystal whatever, the identity period must decrease for an isolated neutral plane or sheet (due allowance being made for planes which contract in one direction and expand in another due to ionic pattern). Furthermore, if the plane considered is not completely isolated, but rather its spacing with neighbors increased to something less than infinity, it must still contract antipathetically for the same reasons. This must be the mechanical explanation of Poisson's ratio.

This discussion has been given in some detail because it is directly concerned with Zwicky's fallacy. It is true that an isolated plane spontaneously contracts, but it is plain that it only contracts *if and because* the neighbors, between which it is sandwiched, have been first removed. Conversely, if one wishes a plane contracted to the identity period it would have if isolated, he must first remove the sandwiching crystal halves and perform the positive work of forming four new units of surface (about 600 ergs/cm² in *NaCl*) for each unit of contracting plane. This will be discussed in more detail for each of Zwicky's secondary structures:

Structure *A*. If the surface plane contracts in patches, dragging the underlying structure with it, then the entire elementary contracting patch must not only contract, it must be bulged out as well, as shown in fig. 5. This follows from ordinary elastic principles and requires no atom interaction calculations. Approximately 100 other planes at right angles to the surface would therefore have to be forcibly expanded by about $\frac{1}{4}$ or $\frac{1}{3}$

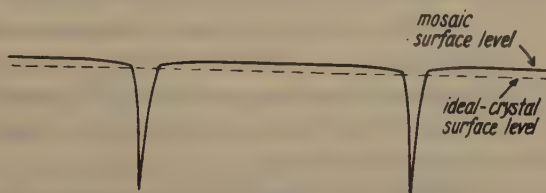


Fig. 5.

the linear contraction of the single contracted plane. Zwicky has calculated the depth of the cracks (1) on the supposition that the energy liberated by the contraction of the surface plane is expended only in producing the new surfaces of the cracks. In addition to this, however, it must provide energy for distorting the crystal patch itself as just indicated. Zwicky has also assumed that the work to be gained from the contracting plane is that which would be obtained by the process of shrinking it from the normal identity period to the isolated-plane identity period. The degree of spontaneous contraction, however, depends entirely on the degree of isolation. A plane at the surface of a crystal is only half isolated and, neglecting polarization forces, tends to contract to roughly only half its isolated-plane identity period. Any more contraction requires work, rather than supplies energy. If Lennard-Jones and Dent's surface polarization (62) is taken into account, the spacing of the outer planes is still less than normal, cutting down the extent of contraction still further. These three corrections to Zwicky's original estimate must considerably modify the importance of the formation of surface mosaics, and it is doubtful whether these, if actually formed, extend below the first few atom sheets.

If the writer correctly understands the longhand explanations accompanying his calculations, Evjen has assumed that the forced contraction of the underlying planes contributes an energy to that supplied by the contraction of the surface plane. If this is the case, it is incorrect as discussed more fully below under structure *B*.

The writer feels that the very existence of mosaic imperfection *A* is not proved, and that a more careful analysis of fundamental principles is necessary before it can be established. To date, only the bare *possibility* of its existence has been pointed out.

Structure *B*. Zwicky's suggestion of an extension of contracted planes into the interior of crystals, thus dividing the crystal into a mosaic of blocks, as well as Evjen's parting note that his calculations could be successfully thus extended, appears to be an indication that these two authors have missed the point as to why calculations indicate that planes contract at all. It has been pointed out above that contraction is inseparably connected with partial or complete isolation, or, in general, with an increase of the spacing of the planes involved. This has been utterly overlooked by Zwicky and Evjen in this extension. *No work is gained from contracting a plane in the interior.*

This may be easily grasped from a homely analogy. Put a sheet of rubber between the greased, smooth jaws of a vise and tighten the vise.

The rubber sheet expands until some test line has the length, l . If the sheet is by some means removed from the vise in a stretched condition, and allowed to contract spontaneously to normal length $l - \Delta l$, work can be recovered from it. It then corresponds with the isolated plane. If, however, one supposes it to contract to this same length, $l - \Delta l$, while in the jaws of the vise, work must be done to accomplish this feat.

Zwicky's and Evjen's imperfection B , spontaneously developed, is just as much out of the question.

Secondary structure C . Zwicky finally avoided the necessity of forming voids between the pillow-shaped units of the above structure, and therefore saved expenditure of the corresponding surface energy, by suggesting the C structure, in which the contracting plane does not drag with it, and form rifts in, the neighboring structure. All that has been said about the fallacy of gaining work from contracting an interior plane applies equally here. The structure Zwicky has proposed may be further proved incredible by the following considerations:

If one insists that work can be gained from the contraction of a plane regardless of whether it is isolated or not, then it is a very arbitrary procedure to only contract one here and there periodically to form a secondary structure. D/d times as much contraction work could be gained by contracting all the planes of the crystal, where D is the spacing of the secondary structure lattice of Zwicky's model, and d is the sequence spacing of the corresponding sheets of the normal crystal structure. Not only this, but the summation of the net energy derived from contraction plus interaction is greater by this means. The contraction of each plane contributes a total energy $E_c - \Delta$, where E_c is the energy obtained by contraction proper and Δ is the necessary energy to supply to produce new surfaces, corresponding with Zwicky's $\epsilon_a^{(1)} + \epsilon_\beta + \epsilon_\gamma$, and depending on just what mechanism is to be employed to effect the new structure. When all planes have contracted, the sum of the Δ s has vanished, for there is no differential arrangement between neighboring planes. The other two dimensions of the crystal can now be contracted to give a final crystal with smaller identity periods than the original, and differing from the original only in scale. But, for any crystal, it can always be proved that an isolated, neutral plane has a smaller spacing, hence, since this reason has been originally taken to mean that work can be obtained by contracting a crystal plane in the interior, this process can be imagined to take place again, etc. etc. until the crystal universe has vanished.

Another important feature of Zwicky's secondary structure *C* can be brought out as follows. The work gained by contracting an interior plane to the identity period it would have if isolated, can only be acquired at the expense of the energy of isolation, i. e., of producing four new units of surface for every unit of surface of the contracting plane. This requires the expenditure of approximately 600 ergs/cm² of contracting plane while only 82 ergs/cm² are being gained, in the case of *NaCl*. This can be seen in a shortcut manner in figure 6, which illustrates Zwicky's

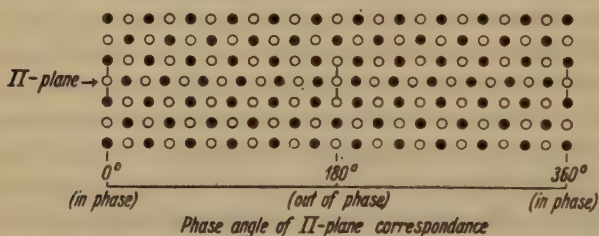


Fig. 6.

secondary structure as published (2). Note that on opposite sides of each of the two planes which separate the contracted *II*-plane from the rest of the crystal, the *II*-plane and normal part of the crystal are periodically in and out of phase with one another. This means that for every single arrangement of an attracting plus-minus pair on opposite sides of this plane, there is a corresponding, but repelling plus-plus or a minus-minus pair. That is, neglecting polarization, there is no net attraction between the contracted plane and the halves of the crystal between which it is sandwiched. In other words, the energy of removing the two halves to infinity must have accompanied the contraction of the plane. The only forces holding the crystal together are those of polarization, and these are inconsequential beside those used in breaking the crystal.

This situation is not unique in *NaCl*, but is characteristic of a Zwicky-type *C* secondary structure in any ionic crystal whatever, with the *II*-planes chosen along neutral ionic planes. They cannot be chosen elsewhere, for an isolated, non-neutral plane expands to infinity when isolated, and even if expanded *II*-planes were decided upon as an alternative secondary structure type, the same in- and out-of-phase relationship would still result.

One can conclude from this that Zwicky has omitted something from his calculations, for all this indicates a net absorption of energy with contraction of a plane, while Zwicky obtained a net release of energy of 70 ergs/cm².

Summary.

1. No experimental results have been brought forward which require a secondary structure in crystals for their explanation. The observations alleged to require a secondary structure are manifestations of well known crystallographic phenomena.

2. Secondary structures of the general Zwicky type are quite unable, in general, to explain observed gliding and cleavage, and therefore are incapable of giving explanation to plastic deformation and rupture. Zwicky's particular secondary structure thus fails to accomplish its first objective.

3. There is no discrepancy between calculated and observed strengths of crystals.

4. Secondary structures developed by obtaining energy from the contraction of certain planes are impossible. Calculations predicting such a structure have completely omitted the important energy term involving the expansion at right angles to the contracting plane. Taken into account, this rules out any secondary structure based on this principle, as well as Zwicky's particular variety of secondary structure.

The writer is indebted to Dr. R. H. Canfield, for his interest in reading the manuscript of this paper and for discussing with him a number of points at issue.

References.

1. Zwicky, F., On the imperfections of crystals. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **15** (1929) 253—259.
2. Zwicky, F., On mosaic crystals. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **15** (1929) 816—822.
3. Zwicky, F., Zur Mosaikstruktur der Kristalle. *Helv. phys. Acta* **3** (1930) 269—298.
4. Zwicky, F., Ergänzungen zu meiner Arbeit „Zur Mosaikstruktur der Krystalle“. *Helv. phys. Acta* **4** (1931) 49—58.
5. Zwicky, F., Permanent electric and magnetic moments of crystals. *Physic. Rev.* **38** (1931) 1772—1781.
6. Zwicky, F., Why crystals exist. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **17** (1931) 524—532.
7. Zwicky, F., Secondary structure and mosaic structure of crystals. *Physic. Rev.* **40** (1932) 63—77.
8. Zwicky, F., On cooperative phenomena. *Physic. Rev.* **43** (1933) 270—278.
9. Goetz, A., and Focke, A. B., Diamagnetism in metal crystals. *Science* **74** (1928) 603—604.
10. Goetz, A., On mechanical and magnetic factors influencing the orientation and perfection of bismuth single-crystals. *Physic. Rev.* **35** (1930) 193—207.
11. Goetz, A., On the experimental evidence of the mosaic structure of Bi single-crystals. *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **16** (1930) 99—105.

12. Goetz, A., and Hasler, M. F., The thermoanalysis of metal single crystals and a new thermoelectric effect of bismuth crystals grown in magnetic fields. *Physic. Rev.* **36** (1930) 1752—1781.
13. Goetz, A., and Hergenrother, R. C., X-ray studies of *Bi* single crystals. *Physic. Rev.* **40** (1932) 137—150.
14. Goetz, A., and Hergenrother, R. C., X-ray studies of the thermal expansion of bismuth single crystals. *Physic. Rev.* **40** (1932) 643—661.
15. Reference 7, p. 72.
16. Reference 13, p. 138—139.
17. Straumanis, M., Über das Gleiten und Verfestigen von Zinkeinkristallen. *Z. Kristallogr.* **83** (1932) 29—34, especially fig. 4, p. 31.
18. Gough, H. J., and Cox, H. L., The behavior of a single crystal of antimony subjected to alternating torsional stresses. *Proc. Roy. Soc. London (A)* **127** (1930) 431—453, esp. 450—451 and figs. 10 and 11.
19. Dean, R. S., and Koster, J., The structure of galena as indicated by its electrical conductivity, 1933, p. 17—20. Included in "Studies in mineral physics", mimeographed pamphlet issued by U. S. Bureau of Mines, 1933.
20. Buerger, M. J., The cleavage surfaces of galena. *Amer. Mineralogist* **17** (1932) 391—395.
21. Head, R. E., The cleavage surfaces of galena. *Amer. Mineralogist* **16** (1931) 345—351, fig. 4.
22. Veit, K., Künstliche Schiebungen und Translationen in Mineralien. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beilage-Band* **45** (1921) 124—148, fig. 4.
23. Reference 21, fig. 2, p. 347.
24. Reference 19, fig. 8, p. 12.
25. Rosenhain, W., Discussion of paper by H. J. Gough and H. L. Cox, The mode of deformation of a single crystal of silver. *J. Inst. Metals* **45** (1931) 89.
26. Reference 19, pp. 17—20.
27. Mügge, O., Einfache Schiebungen am Anorthit. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Beilage-Band* **64A** (1931) 163—170, figs. 1 and 2.
28. Gough, H. J., and Cox, H. L. The behavior of single crystals of bismuth subjected to alternating torsional stresses. *J. Inst. Metals* **48** (1932) 240.
29. References to all those bearing on the subject of translation-gliding are to be found in: Buerger, M. J., Translation-gliding in crystals. *Amer. Mineralogist* **15** (1930) 61—64.
30. Short, M. N., Microscopic determination of the ore minerals. *Bull.* 825, U. S. Geological Survey 1931, p. 36—37.
31. Polanyi, M. and Schmidt, E., unpublished data quoted by Masing, G., and Polanyi, M., Über Kaltreckung und Verfestigung. *Ergebnisse der exakt. Naturw.* **2** (1923) 177.
32. Mügge, Über künstliche Zwillingsbildung durch Druck am Antimon, Wismuth und Diopsid. *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* **1** (1886), 183.
33. Straumanis, M., Das Wachstum von Metallkristallen im Metaldampf. *Z. physik. Chem. (B)* **18** (1931) 316—337.
34. Guertler, W., and Anastasiadis, L., Über die Polymorphie des Zinks. *Z. Metallkde* **21** (1929) 338.
35. Johnson, T. H., Diffraction of hydrogen atoms. *Physic. Rev.* **87** (1931) 860—861.

36. Johnson, T. H., Evidence for the secondary structure of lithium fluoride by atomic diffraction. *J. Franklin Inst.* **212** (1931) 507—514.
37. Reference 2, p. 820.
38. Heide, F., Über Deformationen an Kristallen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur. *Z. Kristallogr.* **78** (1931) 257—278.
39. Reference 21, p. 347, fig. 2.
40. Buerger, M. J., Translation-gliding in crystals of the *NaCl* structural type. *Amer. Mineralogist* **15** (1930) 236—237.
41. Huggins, M. L., Crystal cleavage and crystal structure. *Amer. J. Sci.* **5** (1923) 303—313.
42. Wooster, N., The correlation of cleavage and structure. *Sci. Progr.* **26** (1932) 462—473.
43. Reference 2, p. 816. See also, reference 6, p. 525, fig. 1.
44. Reference 26, discussion, pp. 253—254.
45. Müller, H., The influence of the electric polarizability on the gliding strength of crystals. *Amer. Mineralogist* **16** (1931) 237—249.
46. Joffé, A., Kirpitschewa, M. W., and Lewitzky, M. A. Deformation und Festigkeit der Kristalle. *Z. Physik* **22** (1924) 286—302.
47. Zachariasen, W. H., The atomic arrangement in glass. *J. Amer. chem. Soc.* **54** (1932) 3841—3851.
48. Griffith, A. A., The theory of rupture. *Proc. of the First Int. Cong. for Applied Mechanics, Delft, 1925*, p. 55—63.
49. Joffé, A. F., *The Physics of Crystals* N. Y. 1928, p. 65.
50. Reference 6, p. 524.
51. Buerger, M. J., The significance of "block structure" in crystals. *Amer. Mineralogist* **17** (1932) 177—191.
52. Buerger, M. J., The lineage structure of crystals; *Z. Kristallogr.* **89** (1934) 195.
53. Zwicky, F., Die Reißfestigkeit von Steinsalz. *Physik. Z.* **24** (1923) 131—137.
54. Lennard-Jones, J. E., and Dent, B. M., The change of lattice spacing at a crystal boundary. *Proc. Roy. Soc. London (A)* **121** (1928) 247—259.
55. Evjen, H. M., Energy changes by a variation from the crystallographic group. *Physic. Rev.* **34** (1929) 1385—1390.
56. Canfield, R. H., Inhomogeneities in crystals. *Physic. Rev.* **35** (1930) 114—115.
57. Zwicky, F., Inhomogeneities in crystals (a reply). *Physic. Rev.* **35** (1930) 283—284.
58. Canfield, R. H., The stability of metallic crystal lattices. *Physic. Rev.* **35** (1930) 530—542.
59. Orowan, E., Bemerkung zu den Arbeiten von F. Zwicky über die Struktur der Realkristalle. *Z. Physik* **79** (1932) 573—582.
60. Smekal, A. G., The plasticity of rocksalt and its dependence upon water. *Physic. Rev.* **43** (1933) 366—367.
61. Zwicky, F., On the plasticity of crystals. *Physic. Rev.* **43** (1933) 765—766.
62. Reference 54, p. 254.

Mineralogical Laboratories, Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, Massachusetts.

Received August 26th, 1933.

Die innere Adsorption in Salzkristallen.

Von

D. Balarew, Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia.

(Mit 8 Textfiguren.)

Obwohl die Frage, auf welche Art und Weise die im Laboratorium und in der Natur dargestellten festen Systeme verunreinigt sind, schon vor hundert Jahren aufgeworfen wurde, und obwohl ihre Lösung von außerordentlicher praktischer und theoretischer Bedeutung wäre, wurde ihre Entwicklung erst in letzter Zeit auf richtige Grundlagen gestellt, nämlich durch die Ergebnisse meiner neuen diesbezüglichen Untersuchungen.

Auf Grund von mehr als 60 von mir und anderen gefundenen experimentellen Tatsachen habe ich eine Vorstellung vom Bau der Realkristalle und vom Wesen der inneren Adsorption gewonnen, wobei ich meine Theorie der inneren Adsorption auch teilweise theoretisch begründen konnte. Die Hauptbegründungen und -behauptungen dieser meiner Theorie sind die Folgenden.

I. Verhalten und Bau der Realkristalle.

1. Beim unterbrochenen Wachsen der Kristalle entstehen immer Verwachsungskonglomerate, nämlich entweder von zueinander annähernd gleich orientierten Elementarkriställchen unter Bildung von Makrokristallen oder von nichtorientierten, immerhin regelmäßig verwachsenen Elementarblöckchen unter Bildung von Teilchen mit bestimmtem Habitus — bis jetzt Skelette genannt — oder endlich von völlig unregelmäßig verwachsenen Elementarkriställchen unter Bildung von unförmigen Massen. In all diesen Verwachsungen entstehen durch Bildung von Kapillaren bzw. Vakuolen große innere Oberflächen.

Manche der soeben genannten drei Arten von Teilchen sind für $BaSO_4$ (verunreinigt von $BaCl_2$ und H_2O) in Fig. 1 dargestellt.

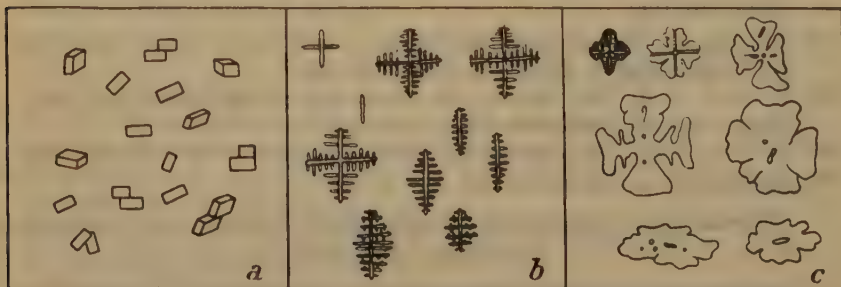


Fig. 1.

2. Besonders ausführlich ist von mir die Verunreinigung der aus einer wässrigen Lösung abgeschiedenen $BaSO_4$ -Präparate (1) verfolgt worden. Es hat sich gezeigt, daß die Verunreinigung durch fremde Salze all dieser Präparate in einer Adsorption von Barium- und Sulfatsalzen an der inneren Oberfläche der Kristallsysteme besteht, die nach der Paneth-Fajansschen Regel erfolgt.

Einige der Tatsachen, die diese Behauptung bestätigen, sind:

a) Alle Verunreinigungen, die bei sowohl möglichst langsam als auch möglichst schnell aus wässrigen Lösungen dargestellten $BaSO_4$ -Systemen auftreten, sind von einer Einschließung von Wasser begleitet, dessen Menge (und sonstiges Verhalten) in einfacher Beziehung zur Menge der innerlich adsorbierten Ba - und SO_4 -Salze steht (siehe Fig. 2 und 3, in welchen auf die Ordinate die Mengen der in den Niederschlägen eingeschlossenen Salze eingetragen sind). Daß diese letzteren Salze wirklich innerlich adsorbiert sind, zeigt die Verteilungskurve zwischen der Mutterlauge und

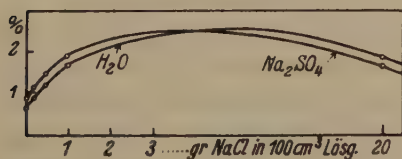


Fig. 2.

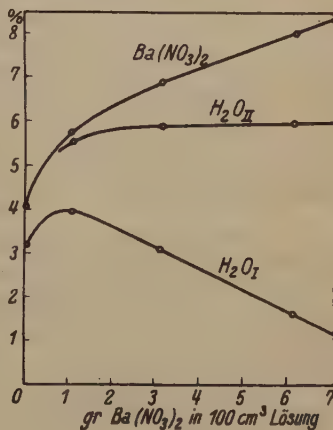


Fig. 3.

den Kristallen (2) (siehe Fig. 2 und 3), die im allgemeinen den typischen Gang einer Adsorptionskurve hat. Das innerlich eingeschlossene Wasser ist dasjenige, das die innerlich adsorbierten Ionen bzw. Moleküle hydratisiert.

b) Alle verunreinigten, frisch gefällten, fertigen $BaSO_4$ -Präparate, (z. B. die Präparate *a*, *b*, *c* Fig. 1) können bestimmte andere fremde Salze in ihr Inneres einsaugen. Insbesondere können sich in einer $KMnO_4$ -Lösung auch die scheinbar molekularhomogenen, anisotropen Prismen ohne merkliche Veränderung ihres Habitus rosa färben. Dabei vermag das Präparat um so schneller und um so mehr $KMnO_4$ innerlich zu adsorbieren, je wasserhaltiger, also je poröser es ist. Bei dieser sekundären Färbung findet innerhalb der Kapillaren des Konglomerates ein Aus-

tausch eines Teiles der primär innerlich adsorbierten Salze mit den $KMnO_4$ -Ionen bzw. Molekülen statt.

c) Alle aus einer wässrigen Lösung abgeschiedenen $BaSO_4$ -Präparate erleiden, da sie keine Gleichgewichtssysteme sind, mit der Zeit Veränderungen — sie altern. Der Prozeß des Alterns wird durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt. Beim Erhitzen und überhaupt beim Altern findet eine Zerstörung der feinen typisch gelartigen (siehe d) kapillaren Struktur statt und die $BaSO_4$ -Präparate verlieren z. B. ihre Fähigkeit, sich im $KMnO_4$ beim Stehenlassen rot zu färben.

d) Ein Teil des innerlich eingeschlossenen Wassers in frisch gefällten $BaSO_4$ -Präparaten steht in bivariantem Gleichgewicht mit dem Wasserdampf der Luft analog dem Wasser der typischen Gele und der Zeolithe (3). Damit eine solche Wasserabgabe und -aufnahme ohne Zerstörung des Konglomerates möglich ist, müssen die wasserhaltigen Kapillaren und Vakuolen aller dieser Präparate, auch der ansiotropen $BaSO_4$ -Makrokristalle, zum größten Teil unter sich in Verbindung stehen und andererseits muß der Bau der innerlich adsorbierten mehrmolekularen H_2O -haltigen Schichten mehr oder weniger analog zu dem Bau der inneren wasserhaltigen Schichten der typischen Gele sein.

Mit Fortschreiten des Alterns verlieren die Kapillaren und Vakuolen der Kristallverwachsungen (a, b, c Fig. 1) ihre Gelstruktur.

3. Das Verhalten der miteinander verunreinigten Metallsulfide, der Carbonate, des $MgNH_4PO_4 \cdot 4H_2O$, der von Schwermetallchloriden verunreinigten Salmiakkristalle (sog. anormale Mischkristalle), das $BaSO_4$ - $KMnO_4$ -System (Grimmsche neuartige Mischkristalle) wie auch das Verhalten der reinen Salzkristalle, z. B. des $NaCl$, $PbCl_2$, $SrSO_4$ (4) usw. ist im allgemeinen analog dem Verhalten des verunreinigten $BaSO_4$. Alle diese Kristallsysteme haben mosaikartigen Bau verbunden mit einer inneren Adsorption. Dabei sind im Falle der reinen Salze an der inneren Oberfläche der Kristalle nicht fremde, sondern eigene Ionen bzw. Moleküle adsorbiert.

Die soeben erwähnte Analogie wird nicht nur durch die schon erwähnten 60 Tatsachen, sondern auch durch die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen bestätigt. $BaSO_4$ verunreinigt durch $Ba(NO_3)_2$ (5), HgS verunreinigt durch CdS (6), NH_4Cl verunreinigt durch $CoCl_2$ (7), durch eigene Ionen verunreinigte Kristalle wie $NaCl$ geben die Linien nur des $BaSO_4$ -, HgS -, NH_4Cl -, $NaCl$ -Gitters. Bezüglich der röntgenographischen Untersuchungen der Grimmschen Mischkristalle und weiter über die Deutung der Ergebnisse dieser Untersuchungen der soeben erwähnten verunreinigten Systeme siehe unter 4.

Das Wasser aller dieser verunreinigten und reinen Salzkristalle muß gleichfalls als innerlich adsorbiert betrachtet werden (3), da es, wie meine Untersuchungen gezeigt haben, ein von dem Wasser der freien Mutterlauge unterschiedliches Verhalten zeigt. Das bezieht sich besonders auf die Makrokristalle (z. B. *a* Fig. 1), bei denen die Kapillaren verhältnismäßig eng sind. Die festgestellte Verschiedenheit ist einer der stärksten Beweise für meine Schlußfolgerung, daß die innerlich wasserhaltigen, adsorbierten Schichten aller verunreinigten und reinen Kristallsysteme bzw. Makrokristalle im allgemeinen mehr molekular gebaut sind.

4. Zu dem bisher Gesagten über das System $BaSO_4 \cdot KMnO_4$ möchte ich noch folgendes hinzufügen.

Ich habe durch ausführliche Untersuchungen gezeigt, daß alle Eigenschaften dieses Systems, die nach H. Grimm und G. Wagner dessen Mischkristallnatur beweisen sollen, in der Tat in keinem Widerspruch mit meiner Auffassung stehen, nämlich, daß wir in dem frisch gefällten Niederschlag Erscheinungen einer inneren Adsorption haben (3). Auch die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen von G. Wagner (5) stellen kein entscheidendes Argument gegen diese meine Auffassung dar.

Die Präparate von G. und W. enthalten nach meinen Ergebnissen mehr als 100 (die an $KMnO_4$ reicheren Präparate vielleicht mehr als 800) Mol. Proz. (ausgerechnet im Verhältnis zum getrockneten Rückstand) innerlich eingeschlossenes »Gelwasser«. Vor der röntgenographischen Untersuchung trocknet Wagner seine Präparate bei 120° im Vakuum und zerreibt sie dann fein. Beim Trocknen geht ein Teil des Gelwassers irreversibel ab. Ein entsprechender Teil des in den wasserhaltigen, innerlich adsorbierten Schichten befindlichen $KMnO_4$ wird dabei kristallisieren und nach den Ergebnissen von Th. N. Barker (8) wird es sich auf der Oberfläche der Elementar- $BaSO_4$ -Kriställchen orientieren. Beim Zerreiben findet eine Verletzung der $BaSO_4$ - und so entstandenen $KMnO_4$ -Kriställchen statt und darnach, wie meine Untersuchungen über das Altern der frisch zerriebenen Kristalle (9) annehmen lassen, eine Regenerierung der verletzten $BaSO_4$ -Elementarkriställchen mit $KMnO_4$ und umgekehrt. Falls die Teilchen der von Wagner röntgenographisch untersuchten Präparate einen solchen feinschichtigen bzw. fein»gemischten« Bau besitzen, steht zu erwarten, daß ihre Spektrallinien entsprechend verschoben werden, wie Wagner in der Tat festgestellt hat.

Beim Trocknen der $BaSO_4 \cdot H_2O \cdot Ba(NO_3)_2$ - und $HgS \cdot H_2O \cdot CdS$ -Systeme vor der röntgenographischen Untersuchung findet auch eine Kristallisation eines

Teiles des innerlich adsorbierten $Ba(NO_3)_2$ und CdS statt. Letztere Salzkristalle aber werden sich weder auf den $BaSO_4$ - bzw. HgS -Elementarkristalloberflächen orientieren, noch bei der Regenerierung beim Altern der verletzten Elementarkriställchen fein „gemischte“ Kristalle geben. Darum stellen die getrockneten und zerriebenen $BaSO_4 \cdot H_2O \cdot Ba(NO_3)_2$ - und $HgS \cdot H_2O \cdot CdS$ -Präparate eine Mischung einerseits von $BaSO_4$ - und HgS -Elementarkriställchen vor, auf deren Oberflächen $Ba(NO_3)_2$ und H_2O bzw. CdS und H_2O noch innerlich adsorbiert geblieben sind, und anderseits von $Ba(NO_3)_2$ und CdS -Kriställchen. Die erstgenannten Teile dieser Mischung müssen die Linien der $BaSO_4$ - bzw. HgS -Kristalle zeigen, die zweiten — ihre eigenen Spektrallinien, wie in der Tat Versuche (5, 6) bestätigt haben (siehe 3).

5. In einem Realkristall unterscheiden wir Elementarblöckchen — ideal gebaute Kristallteilchen — und Aggregationen in weiterem Sinne des Wortes — feste Bindungen und eventuell Adsorptionsschichten.

Die Dimensionen der Bausteine der im Laboratorium aus einer wässrigen Lösung dargestellten Kristallsysteme (z. B. *a, b, c* Fig. 1) sind typisch kolloidal — 10^{-5} bis 10^{-6} cm. Dafür sprechen die Beobachtungen von I. Traube (10), wonach alle von ihm untersuchten 40 Salzkristalle beim Auflösen im Wasser Tausende Submikronen loslösen, ferner die Beobachtung desselben (10), daß beim Ausfallen von $PbCl_2$ zuerst nur Submikronen entstehen, die sich weiterhin unter Bildung von Makrokristallen miteinander sammeln, meine Beobachtung (4), daß die reinsten $BaSO_4$ -Prismen, die man im Laboratorium darstellen kann, bei jahrelangem Auswaschen mit Wasser unter Bildung von typischen Solen peptisieren, die Beobachtung von G. Tammann (11), daß manche Mischkristalle, z. B. $KCl-KBr$ trüb und rötlich gefärbt sind usw. Die Minerale aber, die extrem langsam entstanden sind und die sehr lange Zeit nach ihrer Darstellung geruht haben (und die in der Tat allein Kristallgleichgewichtssysteme vorstellen), bestehen aus größeren Elementarkriställchen — 10^{-4} cm, wie die röntgenographischen Untersuchungen von H. Mark (12) gezeigt haben, sogar aus solchen, die 10^{-3} cm Kantenlänge (bei Flußspat) haben (13).

Also können die Dimensionen der ideal gebauten Teile eines Realkristalls von 10^{-3} bis 10^{-6} cm Kantenlänge sein, indem jedoch viele Tatsachen uns zeigen, daß bei gegebenen Bedingungen abgeschiedene Makrokristalle von Blöckchen mit gleichen Dimensionen gebaut sind (14).

Hier muß ich erwähnen, daß eine Reihe meiner Ergebnisse und Erwägungen zeigen, daß die Annahmen, von welchen A. Smekal bei seiner Betrachtung über den Bau der Realkristalle ausgeht, größtenteils fehlerhaft sind (15). Richtig ist dagegen seine Hauptschlußfolgerung, daß der Realkristall keinen Idealbau besitzt. Das bezieht sich auch auf die Smekalsche Auffassung (15a), daß die H. Markschen Blöckchen (10^{-4} cm) ein Ergebnis der Kristallisationsfehler sind. Nach meiner

Theorie existiert zwischen diesen Blöckchen und den ideal gebauten Gitterbereichen von Smekal (10^{-5} — 10^{-6} cm) ein Übergang. Der Unterschied bei den in Frage stehenden Dimensionen kommt daher, daß die von Smekal betrachteten Kristalle bzw. Kristallsysteme im Laboratorium, also rasch dargestellt wurden, während H. Mark nur Minerale untersucht, die extrem langsam entstanden sind.

Die Zusammensetzung der Elementarkriställchen eines Realkristalls kann auch verschieden sein.

Bei den Kristallen eines reinen Salzes werden die Ionen der äußeren und inneren Oberflächen besonders an den Kanten und Ecken (siehe später) verschieden deformiert im Vergleich zu den Ionen des Inneren und im Zusammenhang damit wird der Bau des Gitters (an der Oberfläche) entsprechend verändert.

Viele Erwägungen (16) haben mich dazu geführt, die typischen Mischkristalle von den typischen festen Lösungen zu unterscheiden.

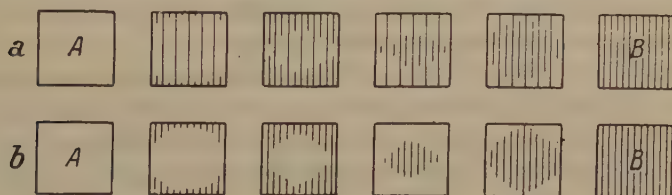


Fig. 4.

Bei ersteren kann die Zusammensetzung der einzelnen Elementarkriställchen veränderlich sein, wie in Fig. 4 schematisch dargestellt ist, während bei den typischen festen Lösungen eine einfache Vermischung der verschiedenen Elementarbausteine vorliegt, wie es Fig. 5 schematisch zeigt.

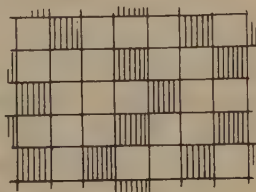


Fig. 5.

Wir können übrigens je nach Bau und Verhalten eines kristallisierten Systems dasselbe einem der folgenden typischen Systeme zuordnen: Reines Salz, Mischkristall, feste Lösung, durch innere Adsorption verunreinigtes System, Gel¹⁾; doch existieren auch Übergangsformen (16).

1) In einer kürzlich erschienenen Arbeit (20) habe ich eine neue, allgemeine Klassifikation der möglichen typischen Verunreinigungen eines festen Systems gegeben.

Daß ein Makrokristall in bestimmten Hinsichten den hydrophilen Kolloiden analog ist, zeigt noch die Tatsache, daß die Hofmeistersche Reihe bei der Verunreinigung der ersteren im allgemeinen gültig ist (17).

6. Wie die Smekalsche Annahme, daß nur kleine Gitterbereiche eines Realkristalls ideal gebaut sind, so zwingen auch viele in letzter Zeit festgestellte Tatsachen zu der Annahme, daß, wie Rinne angenommen hat, sowohl die festen Bindungen zwischen den Elementarkriställchen als auch überhaupt die inneren und äußeren Oberflächenzonen der letzteren keine regelmäßige raumgitterartige Lagerung haben und weit unter der Schmelztemperatur meßbar zu erweichen anfangen. Diese Teile des Realkristalls verhalten sich also in dieser Beziehung wie Glas. Als Belege nennen wir (18) die Tatsachen einer inneren Diffusion bzw. vieler Reaktionen in festem Zustande, die Tubandt'schen Befunde über die Umsetzungen zwischen zwei sich berührenden Zylindern von gepulverten Salzen ohne und mit Stromdurchleitung, das Zusammenbacken der Kristallpulver und die Rekristallisation der kalt bearbeiteten Metalle weit unter deren Schmelzpunkt, die Erweichung aller Kristallsysteme bei Annäherung an die Schmelztemperatur usw.

Meine Untersuchungen über die Zusammensetzung der verunreinigten Salzsysteme (4, 18, 19) haben neues Licht auch auf die Frage nach der stöchiometrischen Zusammensetzung eines Salzkristalls geworfen. Es hat sich gezeigt, daß die Zusammensetzung der verunreinigten Salmiak- und der verunreinigten $BaSO_4$ -Systeme nicht stöchiometrisch ist. Diese Systeme bestehen nicht z. B. aus NH_4Cl , $CoCl_2$, H_2O oder $BaSO_4$, $RbSO_4$, H_2O , wie man bis jetzt allgemein angenommen hat, sondern enthalten bestimmte »Ionen« in Überschuß. Alle Eigenschaften dieser beiden Systeme, besonders die Elektroneutralität derselben und der Mutterlauge, aus der sie ausgeschieden sind, lassen sich nur durch die Annahme erklären, daß wir sowohl in den innerlich adsorbierten bzw. kristalloberflächlichen Schichten dieser festen Systeme als auch in den Lösungen, aus denen sie hervorgegangen sind, entsprechende »Ionen« haben, die völlig, d. h. »bis zum Verschwinden ihrer elektrischen Ladung deformiert sind«. Diese elektroneutralen Ionen müssen im Gleichgewicht mit den anderen weniger deformierten Ionen und entsprechenden Molekülen der adsorbierten Schichten bzw. der Mutterlauge stehen.

Da prinzipiell kein Unterschied zwischen den verschiedenen durch innere Adsorption verunreinigten Salzkristallen und denen eines reinen Salzes existiert, so habe ich die Behauptung aufgestellt, daß streng genommen in keinem Salzkristall (verunreinigt durch fremde Salze oder nicht) eine stöchiometrische Zusammensetzung vorliegt, und daß diese

Abweichung sich nur in seltenen Fällen dem Nachweis durch die heutigen Analysenmethoden entzieht (20).

Durch das Vorhandensein von solchen stark bzw. völlig deformierten Ionen wären uns viele andere in letzter Zeit festgestellte Tatsachen (18) (z. B. die einseitige Stromleitung mancher Kristallsalze, die Smekalsche Behauptung über die elektrische Leitung der Kristalle usw.) wie auch manche Seite des Phosphoreszenz usw. verständlicher.

7. Das bis jetzt in diesem Abschnitt über Verhalten und Bau der Realkristalle Gesagte bezieht sich zum größten Teil auf die im Laboratorium aus einer wässrigen Lösung abgeschiedenen Systeme. Es gibt aber Tatsachen, die uns zeigen, daß einerseits die obigen Behauptungen sich ganz allgemein auch auf die aus der Schmelze abgeschiedenen Salzsysteine, wie auch auf die Kristalle der homöopolaren Stoffe übertragen lassen (18), andererseits, daß in der Natur in manchen Fällen aus wässrigen Lösungen praktisch wasserfreie Systeme entstehen können (24). Daraus ergibt sich, daß zwischen dem aus einer wässrigen Lösung abgeschiedenen wasserhaltigen Kristallsystem, den wasserfreien Mineralen und den aus einer Schmelze ausgeschiedenen Kristallen desselben Stoffes prinzipiell kein Unterschied besteht.

8. Wie ich gesagt habe, sind die Aggregationen im weiteren Sinne des Wortes feste Einlagerungen (feste Bindungen) und Adsorptionsschichten — wasserhaltige Bindungen.

Die Dimensionen der festen Einlagerungen können verschieden sein. In manchen Fällen bzw. an manchen Stellen, besonders bei den Mineralen, können sie nur aus einigen Ionen bzw. Molekülen bestehen, während sie sich bei den im Laboratorium, also schneller dargestellten Kristallen aus einer größeren Anzahl von Teilchen zusammensetzen. Man kann heute noch nichts Genaues darüber sagen, wo sich diese Einlagerungen in einem Makrokristall befinden. Sicher sind sie am ehesten nur an den Ecken vorhanden, wie das ganz schematisch in Fig. 6 dargestellt ist, in anderen Fällen an verschiedenen Stellen der Elementarkriställchen verteilt usw.

Die festen Einlagerungen werden im allgemeinen nie einen »Kristallbau« haben. Die Abweichung vom regelmäßigen Gitterbau wird bei denselben noch größer sein als diejenige bei den inneren und äußeren Oberflächen der Elementarkriställchen. Besonders bei den im Laboratorium dargestellten, z. B. Salzkristallsystemen, werden diese Einlagerungen eine

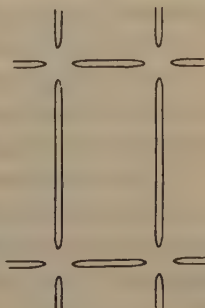


Fig. 6.

auch größere Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung haben (20).

Ich muß hierzu noch betonen, daß man nur bedingt von den Dimensionen und auch Eigenschaften der festen Einlagerungen sprechen kann, da dieselben ununterbrochen in die Oberflächenzone bzw. die ideal gebauten Teile der Kristalle übergehen.

Am Ende dieses Abschnittes muß ich erwähnen, daß verschiedene der von mir vertretenen Ansichten (22) schon von vielen Autoren angenommen worden sind, wie z. B. W. Böttger, I. M. Kolthoff, W. Njégowan, O. Ruff, V. Chlopin, B. Nikitin usw.

II. Die theoretische Ableitung des mosaikartigen Baues der Realkristalle.

Der mosaikartige Bau des Realkristalls konnte ich durch folgende Untersuchungen auch theoretisch teilweise begründen.

1. Durch Untersuchungen der Veränderung des Gleichgewichts des Zerfalls eines Kristallsalzes bei Berührung mit mehreren anderen Kristallarten (23), der Veränderung der Tammannschen Reaktionstemperatur zweier gemischter, sich berührender Kristallsalzpulver (24) und durch Untersuchung eines Falles von heterogener Katalyse Kristall-Kristall (25) konnte ich experimentell feststellen, daß die Veränderungen, verursacht durch die Berührung zweier Kristallarten (also überhaupt eine Oberflächenstörung in einem Realkristall), sich nicht nur über einige Atomschichten der Kristalle erstreckt, z. B. wie G. Tammann (26) annimmt, sondern meßbar weiter über die Kristalloberfläche und tiefer in das Kristallinnere um sich greift.

Das Wesen dieser Ausdehnung kann von unserer heutigen Vorstellung über die Kräfte, die zwischen den Bausteinen eines Idealkristalls wirken, aus gesehen sehr schwer verstanden werden. Es wurde trotzdem experimentell festgestellt, daß, wenn man z. B. eine $KClO_3$ -Kristalloberfläche mit Kristallen von MnO_2 berührt, eine meßbare Veränderung nicht nur an einigen Atomen bei der Berührungsstelle beider Kristallarten stattfindet, sondern bis zu 0,6 mm tief in die Kristallmasse des $KClO_3$ bzw. KCl eingreift.

2. In einer meiner Arbeiten (27) habe ich gezeigt, daß das Gleichgewicht zwischen einem einzelnen Kristall und seiner Umgebung (Dampf, Mutterlauge usw.) thermodynamisch nur möglich wird, falls die Oberflächenspannung in dem den Ecken und Kanten nahe liegenden Gebiete entsprechend größer ist als in davon entfernten Bereichen (Fig. 7). Die

Möglichkeit dieser Vergrößerung ist durch das in Punkt 1 dieses Abschnittes Gesagte experimentell bewiesen. Falls eine Störung sich soweit übertragen kann, so wird sich unbedingt die größere Ungesättigtheit der Ionen (Atome, Moleküle) an den Ecken und Kanten und derjenigen der den letzteren näher liegenden Umgebung wegen ihrer Lage im Kristall und wegen ihrer feingebaulichen, »stereochemischen« Zusammensetzung (13) (Zahl der Atome in einem Kriställchen von der Größe der Elementarzelle bei bestimmter Nullpunktswahl) weiter gegen die Mitte der ausgebildeten Flächen übertragen, da diese größere Ungesättigtheit auch eine »Störung« der Oberfläche des Kristalls darstellt.

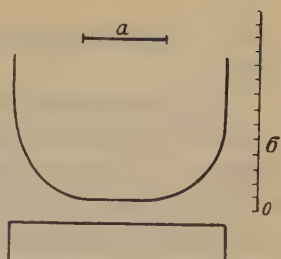


Fig. 7.

Nach dem soeben Gesagten (siehe auch Fig. 7) muß weiterhin bei der Herabminderung der Dimensionen eines Kristalls unterhalb einer bestimmten Größe ($a = 0$, Fig. 7) die allgemeine Oberflächenspannung des letzteren sich meßbar zu vergrößern anfangen.

Die Vergrößerung der Oberflächenspannung in dem in Frage stehenden Falle wird selbstverständlich von einer ganzen Reihe anderer Veränderungen mitbegleitet — von einer Veränderung der Deformation der Ionen, von einer Veränderung des Gitters im Sinne verschiedener Abweichungen vom regelmäßigen Bau, von einer Veränderung der Adsorptionseigenschaften der verschiedenen Stellen des Kristalls usw.

Ich will an dieser Stelle noch sagen, daß allein mit dem heutigen Begriff von Kanten- und Eckenenergie das in diesem Punkte betrachtete Gleichgewicht nicht abgeleitet werden kann, da diese Energien bei allen bisherigen Betrachtungen sich auf einen »idealisierten Kristall« beziehen (28) und ihre »Sphäre« von der Ordnung der Sphäre der meßbaren Einwirkung der Molekular- und elektrochemischen Kräfte ist.

3. Ich habe besonders in drei meiner Mitteilungen (4, 29, 36) viele eigene und fremde experimentelle Ergebnisse zusammengestellt, die die Behauptung unterstützen, daß das unterbrochene Wachsen der Kristalle einen allgemeinen Grund hat und im Zusammenhang damit steht, daß das thermodynamische Gleichgewicht im Kristallzustande überhaupt nur durch hochdisperse Struktur ermöglicht wird. Diese Ergebnisse — von 20 verschiedenen Gruppen — zeigen einerseits, daß eine gleichmäßig gebaute Kristallschicht metastabil ist und bei bestimmten Dimensionen spontan dispergiert, andererseits, daß ein Kristallsystem mit bestimmter Dispersität unter gegebenen Bedingungen stabil ist und sich unendlich

lange als solches erhält ohne in einen ideal gebauten Makrokristall überzugehen.

4. Meine soeben in Punkt 3 aufgestellte Behauptung, daß das thermodynamische Gleichgewicht im Kristallzustande im allgemeinen bei seiner dispersen Struktur vorliegt, kann thermodynamisch durch den Verlauf der Kurve Löslichkeit — Größe des Kriställchens erklärt werden (30). Bei einer durch die Korngrößenveränderung nicht beeinflussten Oberflächenspannung, wie man heute allgemein annimmt (31), muß thermodynamisch nach der Ostwald-Freundlichschen Gleichung die Löslichkeit eines zerkleinerten Einzelkristalls von gegebener Größe an —

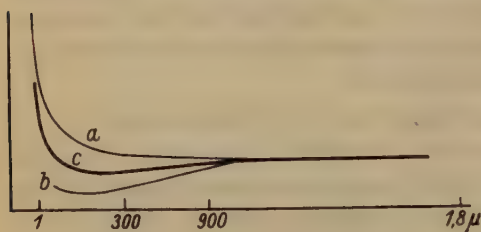


Fig. 8.

etwa 2μ — sich meßbar vergrößern (31) nach Kurve *a* Fig. 8 (Abszisse — Kantenlänge in μ , Ordinate — Löslichkeit). Nach dem in Punkt 2 dieses Abschnittes Aufgestellten aber muß die Oberflächenspannung desselben Kriställchens von bestimmten Grenzen an meß-

bar zu steigen anfangen. Diese Vergrößerung allein würde einen anderen Gang der Kurve Löslichkeit — Korngröße ergeben. Falls diese Vergrößerung genügend stark ist, wie z. B. in Fig. 8 durch Kurve *b* bezeichnet ist, so muß die gesamte, wahre Veränderung der Löslichkeit dieses Kriställchens abhängig von seiner Größe ein Minimum haben (siehe Kurve *c* Fig. 8), welches uns anzeigt, daß nur bei den diesem Minimum entsprechenden Dimensionen des in Frage kommenden Systems Kristall — Mutterlauge thermodynamisch stabil ist. Sowohl die kleineren Teilchen als auch ein ideal gebauter Makrokristall werden also metastabile Systeme vorstellen.

Berechnungen auf diesem Gebiet sind heute unmöglich.

Ich muß hier sagen, daß sich mein soeben beschriebener (in Punkt 4) Versuch prinzipiell von dem von F. Zwicky und dessen Kritik von F. Orwan (35) unterscheidet, da meine Betrachtungen sich überhaupt auf einen Kristall beziehen, der im Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht, während die Betrachtungen beider Autoren sich auf ein ideales NaCl-Gitter beziehen, welches ein nur für sich allein im Gleichgewicht stehendes System ist.

III. Die Doppelbrechung und der mosaikartige Bau des Realkristalls.

Falls man durch langsames Ausfällen (31a) $BaSO_4$ -Prismen darstellt, die verschieden z. B. von K_2SO_4 (bedingt, siehe S. 274/275) verunreinigt sind, so beobachtet man, daß ein Zusammenhang zwischen der Menge des innerlich eingeschlossenen » K_2SO_4 « und H_2O und der Fähigkeit dieser anisotropen $BaSO_4$ -Kristalle in isotrope überzugehen (bzw. der Temperatur, bei der sich dieser Übergang in kurzer Zeit vollzieht) existiert. Die stark verunreinigten Prismen verlieren ihre Anisotropie schon unter 100° — beim Erwärmen zusammen mit der Mutterlauge. Je reiner die Prismen sind, bei um so höherer Temperatur gehen sie in isotrope über, bis sie schließlich diese Fähigkeit überhaupt verlieren. Die aus der Schmelze abgeschiedenen Systeme behalten ihre Anisotropie.

Auch das Verschwinden der anormalen Doppelbrechung der $KCl \cdot KBr$ - (32) und der $NH_4Cl \cdot FeCl_3$ -Mischkristalle steht in einem analogen Zusammenhang mit ihrem Wassergehalt.

Diese Tatsachen lassen sich deuten in dem Sinne, daß die Doppelbrechung in irgendeinem Zusammenhang mit dem Bau der Aggregationen, speziell mit der entsprechenden Deformation der Ionen bzw. Atome, durch welche sich das »Gleichgewicht« im Realkristall einstellt, steht. Bei der Zerstörung dieses ursprünglichen Baues der Aggregationen verschwindet auch die Doppelbrechung.

IV. Die Bildung des Makroreakristalls aus den Elementarblöckchen.

In meiner Monographie über die innere Adsorption in Kristallsalzen habe ich die Behauptung aufgestellt (28), daß die Übereinstimmung der Berechnungen von W. Kossel (und die von I. N. Stranski (33)) über die Elementarprozesse beim Aufwachsen eines »vollkommen idealisierten« $NaCl$ -Kristalls und der Ergebnisse besonders von A. Neuhäus über die intermediären Flächen, die vor der Regenerierung eines langsam aufwachsenden, geschliffenen Steinsalzreakristalls erscheinen, uns zu der Annahme zwingen, daß die Kräfte, die die Ionen (Atome, Moleküle) eines Kristalls in ideal gebauten Elementarkriställchen festhalten und die Kräfte, die die Bildung von Realkristallen aus einzelnen Elementarkriställchen bestimmen, dieselben sind und in beiden Fällen im allgemeinen nach ein und demselben Gesetze wirken. Wir sind also gezwungen anzunehmen, daß die resultierenden Kräfte der verschiedenen Elementarblöckchen nach demselben Gesetze sich im Realkristalle ordnen wie die Ionen bzw. Atome im Gitter der einzelnen Elementarblöckchen.

Diese meine Behauptung steht auch im Widerspruch mit unseren heutigen Vorstellungen über die Gesetze der Einwirkung der molekularen und elektrostatischen Kräfte. Nachdem ich aber experimentell feststellen konnte, daß eine Oberflächenstörung bis zu makroskopischen (0,6 mm und vielleicht noch viel größere) Dimensionen übertragen werden kann, verliert diese Behauptung viel von ihrer Überraschung. Das Problem der Realisierung der Form eines Realkristalls bei seinem Aufwachsen gewinnt dabei eine neue Erklärung. Der Kristall wächst sprunghaft¹⁾ Blöckchen um Blöckchen (34). Unter den im Laboratorium gegebenen Bedingungen sind die Blöckchen von typisch kolloidalen Dimensionen. Die Anordnung der Blöckchen findet hauptsächlich nach Maßgabe der resultierenden Kräfte statt, die zwischen den Blöckchen wirken und sich bis zu makroskopischen Dimensionen übertragen.

Zusammenfassung.

In dieser Aufstellung wurden die prinzipiellen Behauptungen meiner Untersuchungen über die innere Adsorption in Kristallsalzen kurz wiedergegeben und dabei gezeigt, daß alle Verunreinigungen eines Kristallsystems im allgemeinen im Zusammenhang mit seiner mosaikartigen Struktur stehen. Dadurch erhält die disperse Struktur des Realkristalls eine neue Bestätigung, welche die stärkste und direkteste aller bisherigen ist.

Nachdem auf Grund des vorwiegend chemischen und kolloidchemischen Verhaltens ein Bild über den Bau der Realkristalle als Verwachsungskonglomerate gegeben wurde, wurde auch gezeigt, auf welche Weise meine derart experimentell begründete Behauptung, daß das thermodynamische Gleichgewicht im Kristallzustande ganz allgemein bei einer dispersen Struktur liegt, thermodynamisch abgeleitet werden kann.

Literatur.

1. Balarew, D., Kolloid-Beih. **30** (1930) 249.
2. Koluschewa, A., und Sewrugowa, P., Kolloid-Z. **60** (1932) 141.
3. Balarew, D., Kolloid-Beih. **32** (1931) 304, **34** (1932) 459.
4. Balarew, D., Kolloid-Beih. **33** (1931) 279.
5. Wagner, G., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 27.
6. Böttger, W., und Druschke, K., Liebigs Ann. Chem. **453** (1927) 329.
7. Neuhaus, A., Chemie der Erde **5** (1930) 554.
8. Barker, Th. N., Z. Kristallogr. **43** (1907) 529; **45** (1908) 1.
9. Balarew, D., Kolloid-Beih. **33** (1932) 292; **37** (1933) 192.

1) Der erste Versuch von mir (1) die mosaikartige Struktur der Realkristall-systeme aus dem Gang ihres Wachstums abzuleiten, enthält manche Unklarheiten und muß sich in dem später erklärten Sinne (27,34) interpretiert werden.

10. Traube, I., Kolloid-Z. **47** (1929) 45; Balarew, D., Kolloid-Beih. **34** (1932) 454.
11. Tammann, G., und Krings, W., Z. anorg. allg. Chem. **180** (1923) 229.
12. Balarew, D., Kolloid-Beih. **34** (1932) 456.
13. Ostwald, Wo., und v. Buzagh, A., Kolloid-Z. **47** (1929) 314.
14. Balarew, D., Kolloid-Beih. **37** (1932) 183.
15. Balarew, D., Kolloid-Beih. **37** (1932) 194. Der erste Satz auf Seite 195 ist bei der Deutschbearbeitung der Abhandlung durch die Redaktion fehlerhaft wiedergegeben worden.
- 15a. Smekal, D., Ann. Physik (4) **83** (1927) 1202.
16. Balarew, D., Kolloid-Beih. **37** (1932) 324.
17. Balarew, D., Kolloid-Beih. **33** (1931) 299; **34** (1932) 443; Balarew, D., und Krastew, S., Kolloid-Z. **51** (1930) 328, Balarew, D., Kolloid-Z **67** (1934) 203.
18. Balarew, D., Kolloid-Beih. **37** (1932) 180.
19. Srebrow, B., Kolloid-Z. **58** (1932) 298.
20. Balarew, D., Z. analyt. Chem. **96** (1934) 81.
21. Balarew, D., Kolloid-Beih. **37** (1932) 197.
22. Balarew, D., Z. analyt. Ch. **72** (1927) 303; Kolloid-Z. **64** (1933) 91.
23. Balarew, D., und Lukowa, N., Kolloid-Z. **52** (1930) 222.
24. Balarew, D., und Srebrow, B., Kolloid-Z. **61** (1932) 344.
25. Balarew, D., Kolloid-Z. **66** (1934) 317.
26. Tammann, G., Z. Elektrochem. **37** (1931) 431.
27. Balarew, D., Kolloid-Beih. **32** (1931) 205; **37** (1933) 340.
28. Balarew, D., Kolloid-Beih. **37** (1933) 208.
29. Balarew, D., Kolloid-Beih. **37** (1933) 180.
30. Balarew, D., Kolloid-Beih. **37** (1933) 184.
31. Freundlich, H., Kapillarchemie. I. Bd. (1930).
- 31a. Balarew, D., Kolloid-Z. **64** (1933) 91.
32. Balarew, D., Kolloid-Beih. **37** (1932) 190.
33. Stranski, I. N., Z. physik. Chem. (B) **17** (1932) 145.
34. Balarew, D., Kolloid-Beih. **37** (1933) 186.
35. Orovan, E., Z. Physik. **79** (1932) 573.
36. Balarew, D., Kolloid-Z. **66** (1934) 51.

Eingegangen den 28. September 1933.

The Thermal Expansion of Silver, Quartz and Bismuth by X-ray Measurements.

By

A. H. Jay¹⁾, M. Sc., Ph. D., in Manchester.

(With 3 figures.)

Although the study of the coefficients of thermal expansion has, in the past, been carried out by the use of optical methods, X-rays are now being used for measuring the expansion of the atomic lattice as distinct from the substance as a whole. Goetz and Hergenrother²⁾, from X-ray measurements on single crystals of bismuth, claimed to have found a large difference between values of the coefficient of expansion by the two methods of measurement. On the other hand the writer, from X-ray measurements of powder photographs, found that for silver³⁾ and quartz⁴⁾ the coefficients of thermal expansion, over the ranges investigated, are the same whether measured by optical or X-ray methods. Recent experiments by the writer on bismuth powder⁵⁾ failed to show evidence of the differences recorded by Goetz and Hergenrother.

The writer's results, given in detail elsewhere, on the thermal expansion of silver, quartz and bismuth will now be described. In all the experiments the powder method was used because of the extreme accuracy possible in lattice spacing measurements⁶⁾.

1. a) Pure silver was chosen as a standard and photographed under varying heating conditions. From measurements of the position of the K_{α} doublets at high angles of reflection an accurate value of the lattice spacing corresponding to a measured heating current was obtained. With the assumption that the ordinary law of thermal expansion can be applied to X-ray measurements⁷⁾, lattice spacings are converted to

1) Senior Physicist, Central Research Dept., The United Steel Companies Limited.

2) Goetz, A., and Hergenrother, R. C., *Physic. Rev.* **40** (1932) 137, 643.

3) Jay, A. H., *Z. Kristallogr. (A)* **86** (1933) 106; *Proc. Physic. Soc.* **45** (1933) 635.

4) Jay, A. H., *Proc. Roy. Soc. London (A)* **142** (1933) 237.

5) Jay, A. H., *Proc. Roy. Soc. London (A)* **143** (1934) 465.

6) Bradley, A. J., and Jay, A. H., *Proc. Physic. Soc.* **44** (1932) 563; *Proc. Physic. Soc.* **45** (1933) 507.

7) Compare, Zwicky, F., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **15** (1929) 253, 816; *Helv. phys. Acta* **3** (1930) 269.

degrees centigrade. From a graph (energy input in furnaces plotted against temperature) drawn from a number of observations the temperature corresponding to any selected heating current can be found.

b) The test of the calculated scale of the camera was carried out in the following way. Photographs of clear colourless quartz powder were taken at a number of calculated temperatures. The lattice dimensions, determined from each temperature observation, were plotted against the corresponding temperature, see Figs 1 and 2. The X-ray results gave 1) the α - β quartz change point at 579°C^2) as compared with 575°C the acknowledged temperature, 2) an expansion curve for each of the directions, parallel and perpendicular to the principal axis,

1) 579°C , point of abrupt change in expansion curves.

From an examination of the variation of the axial ratio with temperature it can be seen that just below 579°C the structure is changing rapidly with temperature see Fig. 3. It may be that the temperature 575°C of the α - β change refers to some point of maximum instability in this region. If this is the case the accuracy of the calculated temperature scale, even around 600°C , will be of the order of 1°C to 2°C .

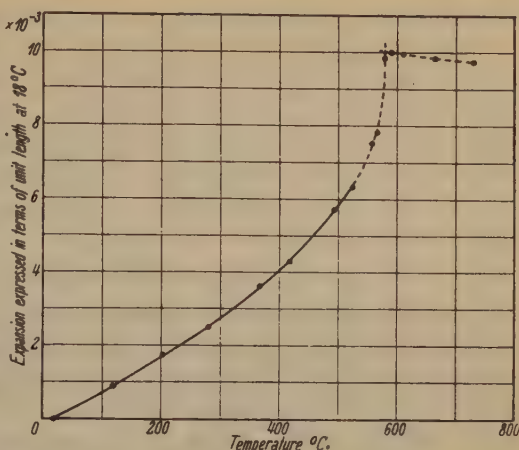


Fig. 1. Expansion of Quartz parallel to Principal Axis.

— Optical expansion.
 Present x-ray measurements.
 - - - - - Curve through x-ray points at higher temperatures.

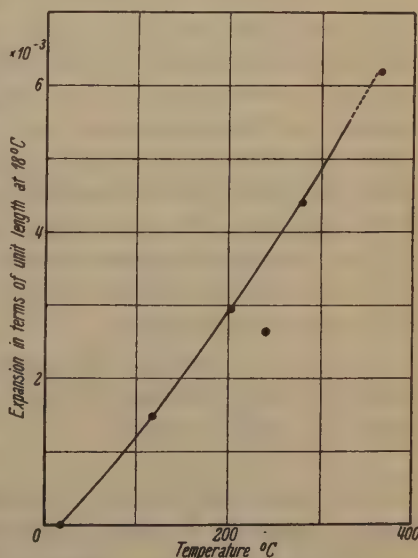


Fig. 2. Expansion of Quartz perpendicular to Principal Axis.

— Optical expansion.
 Present X-ray measurements.

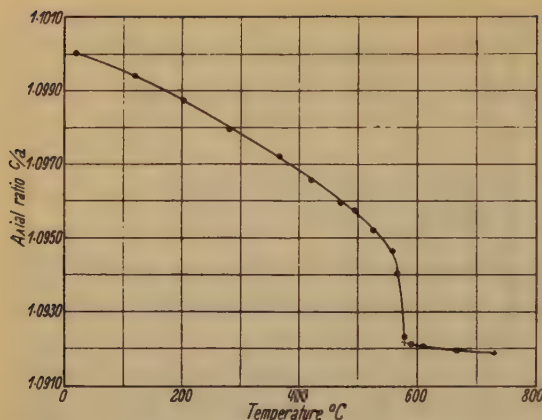


Fig. 3. Variation of Axial Ratio of Quartz with temperature.

in agreement over an extended temperature range with those found by optical methods of measurement.

The conclusion is the correctness of the temperature scale and the validity of the assumption that the coefficient of thermal expansion of silver is the same whether measured optically or by X-rays.

To sum up it can be stated that for silver and quartz the coefficient of thermal expansion of the lattice is identical with that of the crystal block.

2) A large number of X-ray observations were made with bismuth powder from 18.5° C to 268° C (melting point of bismuth 271° C). It is in a direction perpendicular to the principal axis in which spacings can be measured accurately, to 1 part in 50,000, that we find some interesting results. Over the range 20° C to 240° C the mean coefficient of thermal expansion is $12.0 \pm 0.2 \times 10^{-6}$ which agrees with the value given by Roberts¹⁾ from optical measurements for the same temperature range. Above 250° C the curve falls well below that corresponding to a continued linear expansion. This characteristic was observed by Roberts and later by Ho²⁾. A sudden expansion between 70° C and 80° C may be regarded as evidence of an allotropic change around 75° C as suggested by Ho from optical measurements.

It can be stated that the expansion of the bismuth lattice, as measured by X-rays, follows very closely the microscopic expansion as measured by optical methods.

The above results may be summarised thus, — The coefficients of thermal expansion of silver, quartz and bismuth are, within the limits of present measurement, the same whether measured by X-rays or optical methods.

1) Roberts, J. K., Proc. Roy. Soc. London (A) **106** (1924) 385.

2) Ho, T. L., see reference to Goetz and Hergenrother.

When one is dealing with single crystals it is not unreasonable to expect an agreement between the coefficient of thermal expansion of the lattice and that of the crystal block. On the other hand where the substance is an aggregate of crystal grains one can conceive of a small difference arising from the presence of the grain boundaries. This possibility can only be verified when the investigator has available more accurate methods of measurement.

I wish to express my thanks to Professor W. L. Bragg, F. R. S. and Dr. A. J. Bradley for their encouraging interest in the work, which was carried out in the Physical Laboratories of the University of Manchester. I also thank Mr. A. P. M. Fleming, C. B. E. Director-Manager, Research and Education Departments, Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd., for his helpful interest, and Dr. T. Swinden, Director of Research, United Steel Companies Ltd. with whom the writer is now associated.

Received January 15th, 1934.

About the History of Load of deformed Crystals.

By

Wolfgang F. Berg in Manchester.

(With 5 figures.)

Geology has sometimes to answer the following question: What are the deformations which have taken place in a rock formation and what were the directions and intensities of the forces which caused the deformations¹⁾? Therefore it may be of geological and general interest to be able to find from the deformation of a crystal the direction and intensities of the forces which caused the deformation. Further it may be interesting to know, whether several forces of different directions and intensities have deformed the crystal during its "life". It seems to be impossible to answer those questions generally, but in some cases they can be answered within certain limits by a method published by the author some time ago²⁾.

This method consists of illuminating the surface of a crystal with X-rays, coming from a focus in the form of a line and falling upon the crystal in the suitable (Bragg) angle (fig. 1). The reflected radiation

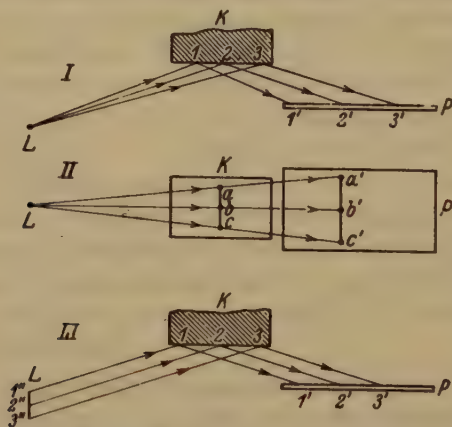


Fig. 1. Shows that the "image" is unique with ordinary light (or X-rays of various wavelengths) coming from a point-source (I and II) and with monochromatic X-rays (II and III). L is the source of light, K the crystal, P the photographic plate. In I $1'$, $2'$, $3'$ are images of 1 , 2 , 3 for a point-source is used and for the same reason a' , b' , c' are images of a , b , c in II. In III in a horizontal plane $1'$, $2'$, $3'$ correspond to 1 , 2 , 3 the incident X-rays coming from the points $1''$, $2''$, $3''$ of the line-source.

1) S. March, Z. Kristallogr. 81 (1932) 285; B. Sander, Z. Kristallogr. 81 (1932) 298. 2) Naturwiss. 19 (1931) 391.

is practically monochromatic, if a strong line of the spectrum is used, and it is received by a photographic plate mounted parallel to the crystal surface to be tested. One obtains the same kind of image of the surface as if one had illuminated the crystal with ordinary light coming from a point-source. The difference is, that the X-rays do not show the optical faults of the crystal like ordinary light. They only show essential faults of the crystal, namely alterations in the structure.

This "image" is not an image in its proper optical meaning. If the word "image" is used it means that a certain point of the crystal uniquely belongs to one point on the photograph. The image is of similar kind to those we obtain, if we röntgenize anything with X-rays coming from a point-source. If we reflect X-rays coming from a point-source we also obtain an image of the reflecting crystal surface. But then owing to the Bragg law every reflected beam has a different wavelength according to its incident angle. As there is always an uneven distribution of the intensity over the different wavelengths coming from the source it is better to use monochromatic X-rays. A monochromatic beam coming from a point-source and reflected from a crystal gives only one line on the photograph (spectrograph) which is to be looked upon as an image of a corresponding line on the crystal. Thus if we want an image of the whole crystal surface we have to use an line focus (s. fig. 1) and obtain an parallel beam of monochromatic X-rays in a horizontal plane and a divergent beam in a vertical plane, where every ray comes from only one point of the crystal.

The crystal itself is used as monochromator. In addition to the described monochromatic beam we obtain different beams of different wavelengths and directions after reflection. But if the line of the spectrum we use is strong enough the intensity of the undesired radiation is too faint to blacken the photograph.

Fig. 2 shows 4 such images obtained from the $\{100\}$ cleavage of a rocksalt crystal. It has been shown in the earlier publications, that these light and dark stripes are due to deformations, caused by slip of the crystal along the slip planes $\{011\}$ and in the slip directions $\langle 001 \rangle$ and $\langle 011 \rangle$ under the effect of a shearing stress. Together with a break of the crystal whose two pieces slide one upon the other, the parts of the crystal in the neighbourhood of the break are rotated. The experiments show that this rotation can take place only around certain axes, namely the traces $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ of the slip plane on the cleavages. The sense of this rotation is the same as if those deformed parts would act as rollers between the two undeformed pieces of the crystal which glide one

upon the other. If we describe the deformation by the motion of the normal on the cleavage erected where the crystal is deformed, it means, that this motion occurs in a plane perpendicular to the cleavage and to the trace of the slip plane on the cleavage. Thus the normal on the slip plane, the slip direction and the vector of rotation are perpendicular to each other.

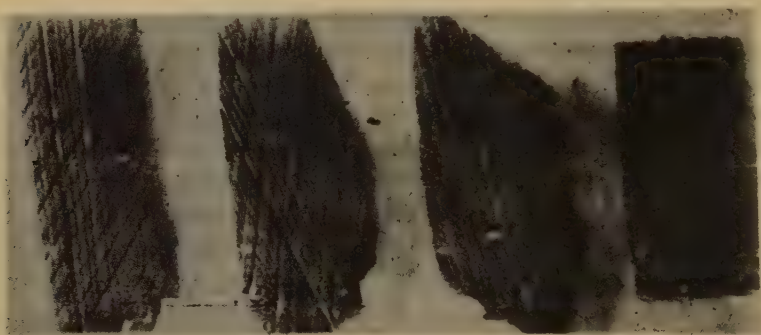


Fig. 2. Images of a cleavage face of rocksalt in different azimuths of the incident beam. After one photograph was taken the crystal was rotated 30° in its reflecting surface. The pictures are negatives: black shows the X-rays.

This event is shown in the X-ray picture as a light beside a dark stripe. The light stripe shows the place, where the crystal is deformed; the intensity coming from this deformed place forms the dark stripe.

If such a deformation of the crystal has taken place the image is no longer unique. But the deformations are not very pronounced and thus it is possible to interpret the photographs.

One might think, that the process of slipping wholly consists of this obviously rather regular deformation and it is unnecessary to assume a break of the crystal although it would be hard to understand the mechanics of slipping. But a proper consideration of the available photographs from this point of view makes this idea rather improbable. It can be shown, that if one increases the distance between photographic plate and crystal the stripes become more diffuse and curved. This shows the deformation of the crystal to be quite different in different parts of the slip plane and can only be explained by the assumption of a real break of the crystal into two pieces.

As a rule so many slippings have taken place in a natural rocksalt crystal, that one cannot find out which light and dark stripes belong to

each other. But it is nevertheless possible to determine the sense of the deformation. This is to be shown by the following considerations.

First, it is possible to scratch marks on the crystal which spoil the surface and appear light in the photograph. When the distance between crystal and photographic plate is increased the dark lines move into these marks and enable us to see the sense of the deformation.

But if more than one system of slip planes tracing on the surface has acted, it is much simpler to use the criss-cross stripes themselves as indicators. The supposition that several systems of slip planes crossing each other must have acted is supported by the experiments in the most cases by natural rocksalt. As a rule several systems of criss-cross stripes are to be seen on the photographs.

One obtains typical figures on the photograph where two systems of stripes cut each other in an acute angle. As the deformations are small (rotations of some minutes of arc) it is permissible simply to add the deformations where two slip planes cut one another. As it has been said before, if one is able to detect

the deformation by testing the surface by the used method, the vector of rotation of the deformation must lie in the cleavage of the crystal. E. g. let us assume (fig. 3) that the vectors of rotation of two intersecting stripes project from the plane A-B-C into the upper half-space. We say, both vectors of the deformation have "the same sense", that is, they project in the same half-space, or they cut each other in an acute angle.

The intersecting stripes on the photographic plate then look like fig. 4 a. The essential feature is, that the dark stripes meet each other in an obtuse angle. But if we assume that one of the deformations has the reverse sense (vector showing from A-B-C to the lower half-space), then we get intersecting stripes like fig. 4 b. The essential feature in this case is, that the dark stripes cut each other in an acute angle. The position of the spot where the dark stripes meet in relation to the place where the light stripes cut each other shows the sense (or the

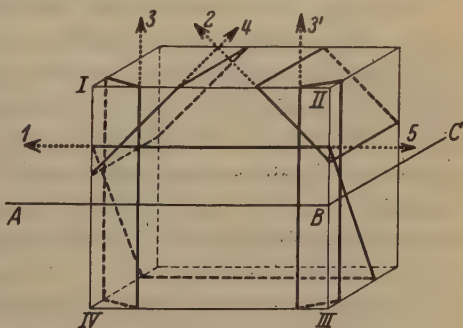


Fig. 3. Shows the different slip planes tracing on the cleavage I, II, III, IV of a rocksalt crystal. The vectors of the rotation taking place in the neighbourhood of the slip plane projecting upwards from the plane A-B-C and having the same "sense" are marked 1, 2, 3, 4, 5.

senses) of the deformations. E. g. fig. 4 c shows another case where there is to assume an acute angle between the vectors as in fig. 4 a, but the sense of both vectors is opposite to the sense of those in fig. 4 a.

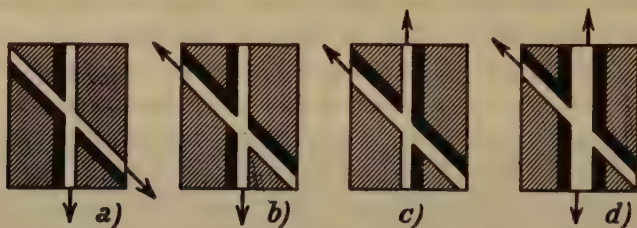


Fig. 4. Shows different types of intersecting stripes. The vectors of the deformation are drawn. *a* and *c* show figures where both vectors of the intersecting deformations have the same sense; but the sense of both vectors in *c* is opposite to the sense of the vectors in *a*. *b* shows a case, where the vectors of the intersecting stripes have different senses. *d* shows a case where two stripes of the same system but of opposite sense of rotation are crossed by another stripe.

It is not a rare case to meet two slip planes of the same system but of reverse sense of deformation. One finds sometimes the typical figure of fig. 4d: A strikingly brightened and often rather wide stripe framed by a pair of dark ones. A white and a dark stripe may cut this system. The single dark stripe gives with one of the partners the figure of deformation in the same sense, with the other partner the figure of deformation in the opposite sense. A photograph looking like fig. 4d shows with certainty that different shearing stresses of different orientation have acted one after another.

To get complete knowledge about all slippings of the crystal one has to learn which slip plane has produced a stripe of direction $\langle 100 \rangle$, as two slip planes might belong to this stripe. For this purpose one has to grind off a little bit of the surface and to observe in which direction the stripe moves.

As it has been said before it is impossible to determine generally the load which deformed the crystal, if we know its deformations. One has to consider that the load may have been quite different in different parts of the boundaries of the crystal. Further, the fact that a slip plane has been affected shows only that the average of shearing stress in the slip direction of this plane was bigger than a critical shearing stress. Thus we are bound to consider a simplified case. Then we shall find several rules which enable us to tell something about the "history" of the crystal.

We shall consider the case when the stress varies so slowly with the coordinates in space that it is permissible to assume the stress to be

constant over the whole crystal. We can do this if the crystal is small enough. The fact that a slip plane has been affected then gives a certain statement about the components of the tensor of stress as the state of stress is the same in every point of the crystal.

The crystal is divided in two parts A and B by any slip plane. We erect the normal of unit length on the slip plane having the components n_x, n_y, n_z , pointing from A to B . The slip direction shall be the direction of movement of part A . Part B into which points the normal is considered to be fixed. The unit vector e points in the slip direction having the components e_x, e_y, e_z . We call S the tensor of stress with its components S_{ik} . Then the force per unit area K with its components K_x, K_y, K_z acting from B to A is given by the equation

$$K_i = \sum S_{ik} n_k \quad i, k \sim x, y, z$$

and the force per unit area in the direction of slip is given by

$$K_s = \sum e_i S_{ik} n_k \quad i, k \sim x, y, z.$$

If one works it out for rocksalt calling the axes of the crystal x, y and z (s. fig. 5) one gets the value of K_s for the different slip planes and directions which are given in the table. The vector of rotation of the deformed layer along the slip plane is also given. If we find in an actual case a certain slip plane affected in a certain slip direction we know that the force per unit area in this direction has been larger than a critical force $S_0^{(1)}$ and can make some statements about the components of the tensor of stress. But one is unable to find the main axes of the tensor generally. One can always reduce the tensor to having only two com-

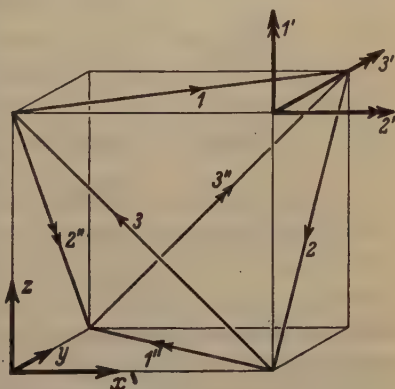


Fig. 5. Shows the normals of the six slip planes of rocksalt forming a tetrahedron. If we consider the three normals 1, 2, 3 and assume that we found 1 and 2 affected in the directions 1' and 2' (or 1'' and 2'') then 3 must also be affected in the direction 3' (or 3'').

1) The value of this critical force for $\langle 110 \rangle$ is about 7.6 kg/cm. (Compare: Obreimow and Schubnikoff, Z. Physik 41 (1927) 907.) The value for the directions $\langle 100 \rangle$ has not yet been determined. In this paper it is assumed to be the same for both directions. The results obtained later on would not be changed, if one would find them to be different.

ponents in the diagonal as one might neglect a hydrodynamical pressure which does not cause a plastic deformation. One may try in a given case to assume a tensor with only one component in the diagonal. This means the assumption of a simple pressure. If it is possible to explain the given deformation by means of a simple pressure one can determine the direction and intensity of this pressure within certain limits.

slip		rotation	forces per unit area K_s
plane normal	direction		
[101]	[101]	[010]	$\frac{1}{2} (S_{xx} - S_{yy})$
	[010]	[101]	$\frac{1}{\sqrt{2}} (S_{xy} + S_{yx})$
[101]	[101]	[010]	$\frac{1}{2} (S_{xx} - S_{yy})$
	[010]	[101]	$\frac{1}{\sqrt{2}} (S_{xy} - S_{yx})$
[110]	[110]	[001]	$\frac{1}{2} (S_{xx} - S_{yy})$
	[001]	[110]	$\frac{1}{\sqrt{2}} (S_{xy} + S_{yx})$
[110]	[110]	[001]	$\frac{1}{2} (S_{xx} - S_{yy})$
	[001]	[110]	$\frac{1}{\sqrt{2}} (S_{xy} - S_{yx})$
[011]	[011]	[100]	$\frac{1}{2} (S_{yy} - S_{xx})$
	[100]	[011]	$\frac{1}{\sqrt{2}} (S_{xy} + S_{yx})$
[011]	[011]	[100]	$(S_{yy} - S_{xx})$
	[100]	[011]	$\frac{1}{\sqrt{2}} (S_{xy} - S_{yx})$

The table gives for the different slip planes and directions of rocksalt the forces per unit area. The column "rotation" gives the direction of the vector of rotation of the deformed parts of the crystal. x, y, z are the axes of the crystal. If one changes the sign either, of the normal or of the direction, the sign of the force has to be changed.

The table shows several interesting regularities. At first we find the fact that slip in the directions $\langle 110 \rangle$ is independent of slip in the directions $\langle 100 \rangle$. The ones only depend of the diagonal components of the tensor, the latter only of the rest. The fact that different slip planes and directions are coupled having the same force per unit area in their slip directions is only a consequence of the fact that the stress is a symmetrical tensor.

There are some more couplings between slip planes and directions. We can state a general law:

The normals of slip planes of rocksalt can be arranged in form of a tetrahedron (s. fig. 5). The law gives under certain conditions coupling between three slip planes and directions if the normals lie in one plane of the tetrahedron (e. g. 1, 2, 3 in fig. 5). To apply the law one has to arrange the normals so that $\sum n = 0$ (same sense of revolution).

We first consider the slip directions of type $\langle 100 \rangle$ and state: If we find two slip planes affected (e. g. 1 and 2) so that their slip directions point to the same side of the plane 1, 2, 3 (e. g. 1' and 2'); then the third slip plane must also be affected and its slip direction must point to the other side of the plane 1, 2, 3 (3' in fig. 5).

If we find two slip planes affected but the slip directions pointing to different sides of the plane 1, 2, 3, nothing can be stated about the third slip plane.

A consequence of this law is that if we know four slip planes of the six affected in any of the slip directions $\langle 100 \rangle$ (but of course not interfering with the law), we can state that the two last planes must be affected and can also state their slip directions.

We now consider the slip directions of type $\langle 110 \rangle$. Owing to the couplings which exist because the tensor of stress is symmetrical we can always choose three normals (which then determine all slip planes) so that they lie in one plane. Then the same law holds as for the slip directions $\langle 100 \rangle$.

These laws now enable us to state something about the history of load of the crystal and possibly about the question whether the assumption that the stress was the same all over the crystal was right or not. If we find e. g. that the couplings which are due to the symmetry of the tensor have not acted, we have to explain it by means of a stress which varied in space. Even if we find that these couplings are there, there are two other cases possible to which the above law does not apparently apply.

At first we may find that every slip plane and direction which is to be postulated exists, but that there are for one or more slip planes two opposite slip directions. This case has been mentioned before (compare fig. 4d) and shows that the stress must have changed.

Second, we may find that two slip planes have been affected, but that the third of the set is unaffected or has slipped in the wrong direction. We have to explain this by the assumption that the slip planes have been affected independently: The stress must have changed during the life of the crystal.

One may apply the above given proofs in the case where the crystal has been part of a big mass of the same material as it is the case in salt

mines. One may use the proofs if the crystal has been bedded into a homogeneous material of much smaller particles than the crystal itself. E. g. one sometimes finds crystals inside clay. If the clay has been moved under the influence of any force the crystals are deformed, but are rotated as well, as clay is to be looked upon as an fluid. It is hardly possible to state anything about the forces outside the crystal owing to the rotation and because the conditions on the surface are unknown. But the above proofs may enable us to state something about the rotation of the crystal.

Conclusion.

A X-ray method of examining the character of deformations of a given crystal is described. The regularities of the deformations of rocksalt are stated.

There are several relations between the different slip planes and directions of rocksalt, if we assume the state of stress to be constant over the whole crystal. These relations enable us to give some proofs:

1. whether the stress which deformed the crystal was really the same over the whole crystal; and if it has been found to have been the same,
2. whether the stress has changed during the "life" of the crystal.

I wish to thank the Imperial Chemical Industries Ltd. London for a grant which made this research possible. Further I wish to thank Siemens and Halske, Berlin who provided facilities for these experiments, and who presented me with the photographs I had taken. Lastly, I thank Dr. R. Peierls for his kind help in the theoretical discussion.

Received January 18th, 1934.

The Intensities of X-ray Spectra and the Imperfections of Crystals.

By

R. W. James in Manchester.

(With one figure.)

It is my intention in this paper to summarize briefly the evidence for perfection in the structure of actual crystals which may be obtained from a quantitative study of the intensity with which they reflect X-rays. The importance of such evidence was recognised by C. G. Darwin as early as 1914, and the ideas involved have played a considerable part in the development of the quantitative side of crystal analysis. It would appear therefore to be a useful contribution to this symposium on the imperfections of crystals to discuss briefly the nature of the evidence, and what can be inferred from it as to the texture of the crystal. Reference may be made to an earlier summarising article by W. L. Bragg, C. G. Darwin and R. W. James¹), in which the matter is treated in some detail. The theoretical basis of the subject is to be found in the papers of C. G. Darwin^{2,3}) and P. P. Ewald⁴).

1. The angular range of reflection of X-rays by actual crystals.

If a crystal is mounted on the table of an X-ray spectrometer with the ionisation chamber set at the correct angle to receive a certain spectrum, and the crystal is slowly rotated through the position at which it should reflect that spectrum according to the Bragg law, it will be found in almost every case that reflection occurs over a range of crystal settings varying from several minutes up to perhaps several degrees. This range is usually considerably greater than that to be expected from the divergence of the incident beam, and is still observed however much this divergence may be reduced. Now if the crystal were a perfect structure, with lattice planes mathematically parallel throughout the volume concerned in the reflection of the radiation, the whole reflection of a parallel incident beam should occur within a range of a few seconds of

1) Bragg, W. L., Darwin, C. G., and James, R. W., *Phil. Mag.* **1** (1926) 897.

2) Darwin, C. G., *Phil. Mag.* **27** (1914) 675.

3) Darwin, C. G., *Phil. Mag.* **43** (1922) 800.

4) Ewald, P. P., *Ann. Physik* **54** (1918) 519.

arc in the neighbourhood of the Bragg angle, and the observed angular range of settings over which the crystal reflected should be, for practical purposes, entirely determined by the divergence of the incident beam.

That this must be so may be seen from very elementary considerations. Suppose that the crystal is made up of a set of p parallel planes of atoms at a distance a apart, and let each plane reflect a small fraction of the incident radiation at a glancing angle $\theta + \epsilon$, θ being the Bragg angle, and ϵ being small. We neglect absorption, and suppose that each plane reflects the same amplitude into the resultant beam; and neglect also the interaction between the reflected radiation and the atomic planes. These simplifications will not affect the order of the result. In the direction θ the reflections from all the planes are in phase. Increasing the glancing angle to $\theta + \epsilon$ introduces a phase difference between the reflections from successive planes of $\frac{4\pi}{\lambda} a \epsilon \cos \theta$, and hence from the extreme planes of $\frac{4\pi a}{\lambda} p \epsilon \cos \theta$. Now the resultant amplitude, which is a maximum for a glancing angle θ , falls to zero when this extreme phase difference becomes 2π , for the set of planes can then be divided into two mutually interfering groups. If then ϵ_0 is the semi-angular width of the reflecting range, we have

$$\epsilon_0 = \frac{\lambda}{2a \cos \theta} \cdot \frac{1}{p}. \quad (1)$$

For rock salt (200) and *Mo Ka* radiation, $\lambda = 0.710 \text{ \AA}$, this gives a semi-angular breadth of about $1/10 p$ radians or 2.10^4 seconds. Now, for this spectrum, the primary beam is reduced to $1/e$ of its intensity on incidence after passing through about 10^5 atomic planes. The number of planes concerned in a reflection is therefore of this order, and ϵ_0 should be of the order of seconds.

It is probable, as we shall see, that some diamonds approach this degree of perfection. For most crystals, however, the range of angles over which reflection occurs is much greater than that indicated by the calculation just given.

Now it is necessary at this stage to be quite clear as to the geometry of the process of reflection we are concerned with. The range of reflections which we actually observe cannot be explained by assuming that the effective number of co-operating planes p is actually small. The effect of this would be to spread the diffracted beam over a range of angles, or, in other words, to produce a broad spectrum line. In the phenomenon we are considering, the width of the diffracted beam can as a rule be

accounted for by the divergence of the incident beam and the width of the source. As the crystal rotates the radiation is reflected into the same small angular range, but reflection occurs over a range of settings of the crystal. One is in fact forced to the conclusion that regions differing in orientation, but each consisting of large numbers of planes regularly arranged, exist in the crystal, and that these regions are brought successively into positions appropriate for reflection as the crystal rotates. In an extreme case of this, we may find an apparently single crystal to consist of several separate crystals, each fairly perfect, but differing from the others in orientation. A very interesting example of this is shown in fig. 1(a). It was obtained from the basal plane of a crystal of corundum, Al_2O_3 . The ordinates denote the intensity reflected in the direction of the 330 spectrum, the abscissae the corresponding settings of the crystal. The reflection by each fragment is sharp enough to show some resolution of the a doublet of rhodium. A curve such as that given in fig. 1(a), in which the radiation reflected into a given spectrum as the crystal rotates is plotted against the crystal setting, is sometimes called a "sweep curve", and it will be convenient in what follows to use this term. We find every

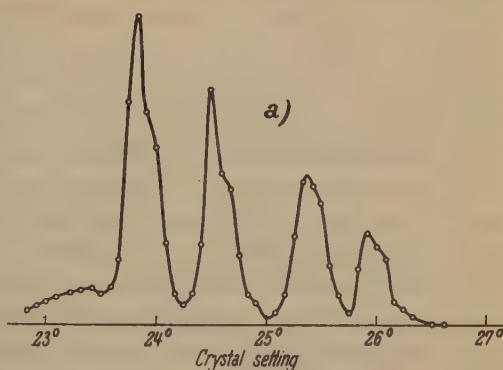


Fig. 1a.

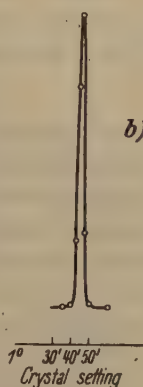


Fig. 1b.

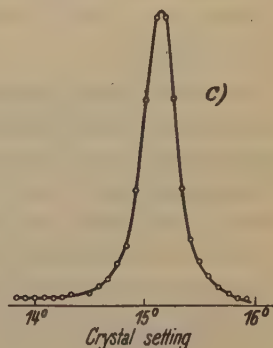


Fig. 1c.

Fig. 1. Sweep-curves for some crystals.

- (a) 330 spectrum from a composite corundum crystal with $Rh\ Ka$.
- (b) 002 spectrum from β -corundum, with $Rh\ Ka$.
- (c) 400 spectrum from rock salt, with $Mo\ Ka$.

The abscissae are crystal settings, all on the same angular scale, the ordinates ionisation in arbitrary units.

gradation in sweep curves, from those in which the existence of separate crystal fragments is evident to those giving only one more or less broad peak, which may be due to a large number of separate crystal regions distributed in orientation about a most probable direction, or possibly to a warping of the whole crystal. Such observations seem to lead inevitably to the conclusion that most real crystals are imperfect in the sense indicated above, for only so can one explain the production of a sharp diffracted beam in the same direction for a series of settings of the crystal.

Three sweep curves are illustrated in fig. 1, in which the angular scale is the same for all the curves. Fig. 1a is the curve from the composite corundum crystal already described; fig. 1b was obtained from a crystal of β -corundum which was evidently fairly perfect; fig. 1c is a curve from a fairly normal specimen of rock salt. It was in fact obtained from the crystal which is used as a standard for intensity measurements at Manchester. The curves are not quite strictly comparable, since the divergence of the incident beam, although certainly about the same may not have been exactly the same in each case. They serve however, to illustrate the great differences in the large-scale perfection of crystals which occur.

Crystals whose external faces are perfect enough to give sharp reflections with light may still show a reflection of X-rays over a range of angles greater than that to be expected from a mathematical perfection of arrangement of the lattice planes, although the breadth of the sweep-curve in such cases may only be of the order of minutes. It is of course to be remembered in this connection that, whereas the reflection of ordinary light is concerned with the crystal surface alone, that of X-rays is concerned with a finite depth. We cannot necessarily infer from a sharp optical reflection at the surface a complete parallelism of the planes throughout the crystal; indeed it would certainly be most unsafe to do so. At the other extreme we have crystals like rock salt, in which warpings and imperfections are plainly visible to the eye. Very interesting observations on the imperfections of rock salt and of their distribution in depth in the crystal were made by Wasastjerna¹⁾ using methods based on the idea of the sweep curve.

2. Crystal imperfection and the Intensity of reflection of X-rays.

We have so far considered that large-scale imperfection of crystals which may be detected by a study of the sweep-curves. There is,

1) Wasastjerna, J., Soc. Sci. Fenn. II, No. 15.

however, another method of investigating crystal perfection which is of very great interest and importance; that which is based on the quantitative study of the intensity of reflection of X-rays. Moseley and Darwin¹⁾ in 1914 had made an estimate of the absolute intensity of reflection of the continuous radiation from an X-ray bulb by a rock salt crystal. Darwin in 1914 had worked out theoretically the formula for the intensity of reflection by a perfect crystal, and had found that this was far smaller than the intensity which had actually been observed. He realised the significance of this, and saw that it could be explained by assuming a departure of the crystal from exact perfection. Before discussing this question it will be necessary to consider in outline the theory of the intensity of reflection of X-rays by crystals.

Suppose a beam of X-rays to fall at glancing angle θ on a sheet of atoms or crystal units lying in a lattice-plane. Then it may be shown that from this single sheet a fraction q of the incident amplitude is reflected, given by

$$q = \frac{n \lambda}{\sin \theta} \cdot F \cdot \frac{e^2}{mc^2}. \quad (2)$$

Here n is the number of crystal units per unit area of the plane, F the scattering factor for the unit cell for scattering through an angle 2θ (the atomic form factor if the units are single atoms), and e , m and c have the usual significance. Let a crystal consist of a set of such planes, uniformly spaced at a distance apart a , and let N be the number of crystal units per unit volume. Then (2) may be written

$$q = \frac{Na \lambda}{\sin \theta} \cdot F \cdot \frac{e^2}{mc^2}. \quad (3)$$

To calculate the intensity reflected by such a set of planes in the direction θ , the simplest assumption we can make is that each reflects this amplitude q , and that the wave train reflected by any one plane passes out of the crystal without being affected by the other planes through which it passes. The resultant amplitude of the reflected beam is then simply the sum of these individual reflected amplitudes, due regard being taken of the phase difference $(4 \pi a / \lambda) \sin \theta$ between the reflections from successive planes. Suppose now we have a small piece of crystal of volume V upon which X-rays of intensity I_0 fall, I_0 being the energy incident per second per sq. cm. on a plane perpendicular to the direction of the beam. Let the crystal be set so as to reflect the incident beam from the set of planes considered above. Let us now suppose the crystal to be rotated with

1) Moseley, H. J. G., and Darwin, C. G., Phil. Mag. 26 (1913) 1024.

uniform angular velocity ω through the reflecting range, and let E be the total energy reflected. $E\omega$ will be constant for a given crystal face, and we may take as a measure of the intensity of reflection from the crystal fragment the integrated reflection $E\omega/I_0$. It may then be shown that, with the assumptions made above,

$$E\omega/I_0 = Q \cdot V \quad (4)$$

where

$$Q = \frac{N^2 \lambda^3}{\sin 2\theta_0} \left(F \cdot \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (4a)$$

Here θ_0 is the Bragg angle, and the factor $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$ is to introduced if the incident beam is unpolarised. If $R(\theta) \cdot I_0$ is the energy reflected per second by the crystal when the glancing angle is θ , it is easy to see that the integrated reflection is given by

$$\frac{E\omega}{I_0} = \int R(\theta) d(\theta) \quad (5)$$

the integral being taken over the reflecting range. In other words, if the sweep curve for the crystal were plotted in absolute units, the integrated reflection would be given by the area of this curve. It is the integrated reflection which is always taken as a measure of the intensity of the spectrum reflected by the crystal, and we have now to consider to what extent it is a definite constant, and to what extent it depends on the state of the particular crystal used.

With the assumptions made above, the integrated reflection is found to be proportional to the volume of the crystal fragment bathed in the radiation. If the fragment is large enough to absorb the radiation appreciably this will no longer be true, for absorption was neglected in deducing (4). For (4) and (4a) to apply, we must therefore suppose the crystal to be so small that absorption of the radiation in it is inappreciable. For rock salt, for example, with Mo radiation it should not be more than about ten thousand atomic planes in thickness.

3. There is, however, a more important objection to formula (4).

We assumed in deducing it that the passage of the reflected radiation through the crystal was independent of the presence of the atomic planes through which it passed on the way out. Now this cannot be true, for, if the crystal is perfect and the planes exactly parallel, each plane encountered by the emergent reflected beam must be in the correct position to reflect it. Multiple reflections of the reflected beam within

the crystal must therefore take place. Moreover, again owing to the exact regularity of the crystal, there will be regular phase relationships between the various multiply reflected beams throughout the volume of the crystal concerned in the reflection, and this will profoundly affect the intensity of the reflected beam. The calculation of the intensity reflected by a perfect crystal was first made by Darwin¹⁾, and he arrived at the interesting result that over a certain small angular range, of the order of seconds, the reflection should be total, and that within this range of perfect reflection the crystal should behave as if it had an enormously increased absorption coefficient. Similar results were obtained quite independently by Ewald²⁾, whose treatment of the dynamical theory of crystal diffraction is classical.

In the case of rock salt (200) with *Mo Ka* radiation, owing to ordinary absorption, an incident beam of unit intensity is reduced to an intensity $1/e$ after traversing about $2 \cdot 10^5$ lattice planes. If the same crystal were set so as to reflect (200) as a perfect crystal, the corresponding reduction in intensity would occur after it had traversed $2 \cdot 10^8$ planes; so that the increased absorption due to the effect of the multiple reflections, which Darwin termed the "primary extinction", is about 100 times as great as the ordinary absorption.

It is clear, therefore, that if the thickness of a perfect crystal fragment of rock salt is more than a few thousand planes, the lower portions of it take no part in the reflection of the spectrum (200), and the intensity of reflection cannot therefore be proportional to the volume of the crystal as equation (4) indicates. The extinction depends on the intensity of reflection, for evidently the importance of the multiple reflections, and their interaction with the incident and reflected beams, which is what is responsible for the extinction, will depend on the amplitude q reflected by the individual planes. For weak spectra the effects are less marked than for strong ones. Darwin showed that for a perfect crystal of volume V , consisting of m perfectly arranged planes, each reflecting a fraction q of the incident amplitude, equation (4) for the integrated reflection must be replaced by

$$\frac{E\omega}{I_0} = QV \frac{\tanh(mq)}{mq} \quad (6)$$

which approximates to (4) for very small m or for very small q . That is to say (4) is valid for very weak spectra or for very small crystal fragments.

1) See notes 2, 3, p. 295.

2) See note 4, p. 295.

For small (mq) we may write

$$\frac{\tanh (mq)}{mq} = 1 - \frac{1}{3} (mq)^2 + \frac{2}{15} (mq)^4. \quad (7)$$

Now for rock salt and molybdenum radiation $q \sim 3.40^4$, so that if m is as large as 10^4 , i. e. if the crystal contains ten thousand perfectly reflecting planes, mq is no longer small enough for the expansion (7) to be used. If however, $m = 1000$, $mq = 3/10$ and the correcting term is only about 3 per cent. For perfect crystals whose thickness is less than about 1000 planes, therefore, the elementary formula (4) can be used, for crystals much larger than this it gives entirely erroneous results. For weaker spectra the size of the fragments which may be considered as small is correspondingly greater.

4. The integrated reflection from large crystals.

We consider now reflection from crystals large enough for the whole of the incident beam to fall on the face. If I is now the energy falling per second in the whole incident beam, we use the integrated reflection $E\omega/I$, which has the dimensions of a pure number, as a measure of the intensity of the reflected spectrum. E is here again the total reflected energy. Let us denote this integrated reflection by ρ . We then have the following results:

(a) Perfect crystals: Suppose that the large crystal is mathematically perfect throughout. It was shown by Darwin¹⁾ that in this case

$$\rho = \frac{8}{3\pi} \frac{N\lambda^2}{\sin 2\theta_0} \cdot |F| \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1 + \cos |2\theta_0|}{2} \quad (8)$$

This formula was deduced on the assumption that the reflection coefficient q per plane is much greater than the absorption per plane, which is true for rock salt. A paper by Prins²⁾ gives an account of the effects due to an absorption which is not negligible in comparison with the reflection.

(b) Mosaic Crystals: We now go to the other extreme and consider a crystal which is made up of a very large number of small crystal fragments, each of which is so small that absorption and extinction can be neglected in it. The total reflected intensity, or integrated reflection, from this "mosaic" of crystal fragments, all of which are supposed orientated with their lattice planes approximately parallel, will be obtained by adding the intensities from the individual fragments, since all are independent. The absorption of the crystal has to be taken into account

1) See notes 2, 3, p. 295.

2) Prins, J. A., Z. Physik 63 (1930) 477.

in this summation, since the radiation reflected from any given element of crystal at a depth z below the surface has traversed in all a distance $2z \operatorname{cosec} \theta$ within the crystal. When this is taken into account, we find for the integrated reflection from a large mosaic crystal of this kind

$$\varrho = \frac{N^2 \lambda^3}{2\mu \sin 2\theta} \left(|F| \cdot \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = \frac{Q}{2\mu}. \quad (9)$$

Formulae equivalent to (9) were obtained by Darwin¹⁾, by A. H. Compton²⁾ and by W. L. Bragg, James and Bosanquet³⁾. It will be seen that the expressions (8) and (9) for the integrated reflections from the perfect and mosaic crystals are very different. In general the integrated reflection for the mosaic crystal is very much greater than that for the perfect crystal. The intensity is proportional to the structure amplitude $|F|$ for the perfect crystal and to $|F|^2$ for the mosaic.

We have seen that the perfect crystal reflects totally over a small angular range proportional to the amplitude reflected by a single plane, and hence to $|F|$. The total intensity reflected must therefore in this case also be proportional to F . On the other hand, the intensity reflected from a small crystal fragment in which extinction may be neglected is by (4) and (4a) proportional to $|F|^2$. Now the total intensity from the mosaic is obtained by adding together the intensities from the individual fragments, since there is no phase relationship between the waves scattered by them. Thus the total intensity is also proportional to $|F|^2$. The difference between the two cases is primarily due to the existence of a regular phase relationship between the components of the radiation reflected from every part of the perfect crystal, and the absence of such a relationship, except over quite limited regions, for the mosaic crystal.

It is important at this point to be clear as to what constitutes a mosaic in the sense in which we have used the term. We have so far thought of the mosaic crystal as being built up of a large number of independent fragments or blocks. This is the easiest picture with which to deal mathematically, but it does not necessarily correspond to reality. Optically, we see that a mosaic crystal is simply one in which definite phase relationships between the radiation reflected from the different lattice planes exist only over a limited number of planes. To get a crystal which will reflect according to the mosaic formula, all that is necessary is to produce at intervals of every few thousand planes small and ar-

1) See notes 2, 3, p. 295.

2) Compton, A. H., *Physic. Rev.* 9 (1917) 29.

3) Bragg, W. L., James, R. W., and Bosanquet, C. H., *Phil. Mag.* 41 (1921) 309; 42 (1921) 1.

bitrary dislocations, which need only be a fraction of a lattice spacing, in the regular sequence of the planes. The crystal blocks or fragments will correspond to the regions between the dislocations over which the planes are in regular array. Since a region of crystal a few thousand planes in thickness will reflect over an angular range of only a few seconds, we see that two such independent regions will not, except by chance, reflect for the same setting of the crystal, but each independent region will get its change to reflect as the crystal rotates. If, on the other hand, the crystal is perfect throughout, the greater part of it gets no opportunity to reflect, for while perfect reflection is taking place, the radiation, owing to extinction, penetrates to a depth small compared to that to which it would penetrate under the influence of ordinary absorption. Once the crystal has rotated beyond the range of total reflection the radiation again penetrates more deeply, but the lower planes cannot then reflect, for since they are exactly parallel to the upper ones, they too have rotated out of the reflecting range.

5. Secondary Extinction.

It will of course happen that a certain number of the independent blocks or regions lie so nearly parallel to one another that they reflect at the same setting of the crystal. Radiation which would normally reach a given block is, while the block is reflecting, prevented from doing so owing to the presence of parallel blocks in the path of the incident beam which reflect a certain fraction of it. This effect is evidently equivalent to an increase in the effective linear absorption coefficient of the crystal. It will evidently be greatest for the strongest spectra, for the more a fragment reflects the radiation, the more it screens the fragments below it. It will also depend on the degree of parallelism of the different crystal regions, being greater the smaller the range of orientation of the individual blocks. The existence of this effect was first of all pointed out by Sir William Bragg¹). It was investigated quantitatively for rock salt by W. L. Bragg, James and Bosanquet²), who devised a method of measuring the increased effective absorption at the reflecting angle. Their results were in accord with the theoretical result obtained later by Darwin³), that the linear absorption coefficient μ in equation (9) should be replaced by an effective absorption coefficient $\mu + gQ$, g being a constant for the crystal depending on its degree of per-

1) Bragg, W. H., *Phil. Mag.* 27 (1914) 881.

2) See note 3, p. 303.

3) See note 3, p. 295.

fection, and Q the quantity defined by (4a). This effect is called by Darwin secondary extinction.

6. Summary of theoretical results.

We may at this stage conveniently summarise the theoretical results discussed above. At one extreme we have the perfect crystal, which reflects X-rays according to formula (8), the intensity being proportional to the structure amplitude $|F|$ of the crystal unit. At the other extreme we have the mosaic crystal, built up of a number of optically independent regions, each of which is so small that the simple reflection formula (4) may be applied to it. We have seen that such crystal fragments must not be more than a few thousand planes in thickness. The reflection formula for such a mosaic is given by (9). For strong spectra equation (9) must be corrected for secondary extinction, which is due to the screening of crystal blocks during reflection, owing to the chance parallelism of other independent blocks. The correction for secondary extinction amounts to increasing the effective absorption coefficient. Between the two extremes we must have a continuous series of crystal types. We may think of the mosaic gradually passing into the perfect crystal by the increase in size of the perfect regions, until one of them occupies the whole crystal. In an intermediate type, the independent blocks will still be differently orientated, but will be too large for (4) to be applicable. The intensities from the individual blocks will not be proportional to their volumes, because the lower portions of the a given block will be screened by the upper portions of the same block. This effect is called primary extinction. It could be allowed for by (6) if the sizes of the perfect blocks could be estimated. There seems to be no way of making this estimate, and crystals which show any considerable degree of primary extinction are difficult or impossible to deal with quantitatively.

7. Comparison with Experiment.

Since the formulae for the integrated reflection are so very different for the mosaic and the perfect crystal, it ought to be possible to tell whether a crystal approximates more to one type or to the other by measuring the absolute intensity of reflection of a spectrum, and comparing it with those to be expected from the two formulae. The application of this method shows very definitely that the majority of real crystals have a texture which is something between the two extreme types, but that most of them approximate rather

more closely to the mosaic type than to the ideally perfect type. Complete quantitative tests have been made for only a few crystals. They involve first of all absolute measurements of the integrated reflections for a series of spectra, and of the dependence of the intensity on the temperature. The next step is to calculate the integrated reflection from the two theoretical formulae. This involves a knowledge of the atomic scattering factors, or f factors of the atoms of which the crystal unit is built up. The f factors calculated by the method of Hartree refer to atoms at rest, and it is necessary to correct for the temperature vibrations and for the zero-point vibrations of the crystal lattice using the measured temperature factor. The measured and calculated integrated reflections can then be compared. This process has been carried out fully for rock salt¹), for potassium chloride²) and for metallic aluminium³), all of which appear to be very nearly ideal mosaics, and to show a comparatively small amount of secondary extinction. We give here, in Table I, the results for aluminium from the measurements of James, Brindley and Wood³).

Table I. Integrated reflections from *Al. Mo Ka* radiation.
Temp. 17° C.

Spectrum	θ	Absolute Integrated reflections $\times 10^4$		
		Calculated		Observed
		Perfect Crystal	Mosaic	
111	8° 43'	19.6	848.3	580
200	10° 6'	16.2	648.6	436
222	17° 40'	6.30	457.9	144.1
400	20° 32'	4.47	91.3	86.4
333	27° 6'	2.19	28.3	26.2
600	31° 45'	1.31	12.0	12.2
444	37° 23'	0.76	5.14	4.95
800	44° 33'	0.40	2.09	2.10
555	49° 23'	0.37	1.39	1.43

It is clear from these results that the observed integrated reflection from aluminium is altogether too high for the perfect crystal formula. The observed value for (111), for example, is about 30 times that calculated for the perfect crystal. On the other hand, it is seen that the agree-

1) James, R. W., Waller, I., and Hartree, D. R., Proc. Roy. Soc. London (A) 118 (1928) 334.

2) James, R. W., and Brindley, G. W., Proc. Roy. Soc. London (A) 121 (1928) 455.

3) James, R. W., Brindley, G. W., and Wood, R. G., Proc. Roy. Soc. London (A) 125 (1929) 401.

ment between the observed values and those calculated from the mosaic formula is surprisingly good. The intensities of the strong spectra are all weaker than the calculated values, but this is readily explained by assuming that the single crystal of *Al* used in the experiments was a mosaic crystal, showing a certain amount of secondary extinction, which, as we have seen, affects the stronger spectra. It would appear that primary extinction was almost entirely absent. It is particularly to be noted that the agreement here is an absolute one: no points have been arbitrarily set equal.

The agreement in the cases of sylvine and rock salt was nearly as good, and we must conclude that these crystals are mosaics. The mosaic nature of rock salt had been inferred by Darwin from the early measurements of Moseley and Darwin of the intensity of reflection of white radiation, which they found altogether too strong for a perfect crystal.

(b) Diamond. Some experiments by Sir William Bragg¹⁾ on diamond showed that the integrated reflections were proportional to $|F|$ and not to $|F|^2$. It was found also that if small diamonds were bathed in the radiation, the reflected intensity was not proportional to the volume of the crystal. This is not due to ordinary absorption, which was negligible with the radiation used, but to the primary extinction. Over the reflecting range the reflection is practically complete after the radiation has penetrated to a depth considerably less than the thickness of the crystal. Only a fraction of the crystal volume thus contributes anything to the reflection, which is mainly a surface effect. These results indicated that diamond approximates closely to the perfect crystal type. Careful measurements by Ehrenberg, Ewald and Mark²⁾ of the breadth and intensities of the reflections from diamond confirm this view, and a discussion of the results by Brindley³⁾ shows that the intensities agree well with the perfect crystal formula of Darwin. Diamond appears to approach more closely than any other crystal yet investigated to the ideally perfect type.

(c) Calcite. As an example of a crystal of an intermediate type we may take calcite. The following table shows some figures based on some measurements by Sir William Bragg⁴⁾. It appears that calcite although not an ideally perfect crystal is far from being irregular enough to be classed as a mosaic. It is of course well known that calcite crystals freshly cleaved may have very perfect surfaces. Such crystals have been

1) Bragg, W. H., Proc. Physic. Soc. **33** (1921) 304.

2) Ehrenberg, W., Ewald, P. P., and Mark, H., Z. Kristallogr. **66** (1928) 547.

3) Brindley, G. W., Proc. Roy. Soc. London (A) **140** (1933) 304.

4) Bragg, W. H., Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **215** (1915).

investigated by Bergen Davies and Stempel¹⁾, Parratt²⁾ and others. The sweep curves are extremely narrow, and there is probably considerable primary as well as secondary extinction.

Table II.

Dependence of integrated reflection for calcite on glancing angle. Rhodium radiation.
 $\lambda = 0.615 \text{ \AA}$.

sin θ	Absolute Integrated Reflection $\times 10^6$ Calculated		Observed
	Perfect Crystal	Mosaic	
0.1	30.9	1220	240
0.2	9.4	280	70
0.3	3.8	63	27
0.4	2.1	24	8.6
0.5	1.7	12.5	2.4

8. Artificial alteration of the state of perfection of crystals.

It is sometimes possible to alter the state of perfection of a crystal by mechanical means, or by heat treatment, in such a way as to influence considerably the intensity with which it reflects X-rays. Bragg, James and Bosanquet³⁾ made some observations of this kind on rock salt. The first order reflection (200) from a cleavage face was measured immediately after cleavage. Observations of the integrated reflection were made with two orientations of the face (a) with the edge upon which the knife was pressed in cleaving parallel to the axis of the spectrometer, and (b) with the face rotated through a right angle in its own plane from position (a). The integrated reflections, in arbitrary units, were as follows (a) 12.9 (b) 25.4. The crystal face was then ground with coarse emery paper, until a layer about a millimetre thick had been removed. The integrated reflection had then risen to 100 for both (a) and (b), and was not appreciably altered by further grinding. In some experiments on reflection through crystal plates, it was found that the range of the sweep curve could be increased by rough grinding of the plates, and that plates prepared in this way always gave high values of the intensity.

We shall consider one more example, that of the production of a greater degree of perfection by prolonged heating. In some experiments on the influence of temperature on the intensity of reflection of X-rays by rock salt⁴⁾, the writer obtained the following results.

1) Bergen Davis and Stempel, *Physic. Rev.* **17** (1921) 608.

2) Parratt, L. G., *Physic. Rev.* **41** (1932) 561.

3) See note 3, p. 303.

4) James, R. W., *Phil. Mag.* **49** (1925) 585.

The intensity (200) from a plate of rock salt was found at room temperature to be 0.71 of the corresponding intensity from a standard crystal. After some hours heating at 590° C it was found that the intensity had fallen to 0.50 of the standard. When the crystal had cooled again to room temperature the intensity had only risen to 0.53. For (400) the corresponding figures, expressed in terms of the standard (400), were 0.92, 0.43 and 0.83. A permanent decrease in intensity was produced by heating, but this decrease was much less for (400) than for (200), and for (600) it was smaller still. The effect is readily explained by a more perfect crystallisation, a kind of annealing effect, under the heat treatment. This produces increased extinction, which is much more marked for the strong spectra, and so principally affects (200), which is about 5 times as intense absolutely as (400). In this particular case, the sweep curve was not appreciably altered by the heat treatment.

9. The sweep curve and the state of perfection of the crystal.

In conclusion we shall discuss briefly the question as to how far the state of perfection of the crystal may be inferred from the sweep-curve. It would appear that, although the sweep-curve may be taken as a general indication, in the sense that if a crystal reflects over a wide range it is not likely to be a perfect crystal, and that, in general, crystals which are nearly mosaics show wide sweep-curves, caution is required in interpreting such evidence. From the extreme case of the crystal of sapphire illustrated in fig. 1, we see that a wide sweep-curve may only be evidence of a large-scale imperfection of the crystal. The separate regions of the sapphire crystal are evidently fairly perfect, and it would certainly show a large extinction. The irregularities which diminish primary extinction, and the lack of perfect orientation which diminishes secondary extinction are as we have seen, small-scale phenomena, and although a crystal which shows the large-scale irregularities which produce a wide sweep-curve will probably possess the small-scale ones which cause it to reflect as a mosaic, the correlation between the two effects is not exact. Some crystals show a relatively small amount of extinction although their sweep-curves are quite narrow. Considerations of this kind make it difficult to estimate secondary extinction from the sweep-curves, and meet some of the difficulties raised by Darwin in his discussion of experimental results in his paper on imperfect crystals.

Manchester, Jan. 22, 1934.

Received January 25th, 1934.

Gruppen-Phänomene in Metallkristallen.

Von

Alexander Goetz, California Institute of Technology.

Der Zweck dieser Arbeit ist, die bisher bekannten experimentellen Resultate, welche zur Beschreibung und Deutung der Unterschiede zwischen Real- und Idealkristall beitragen können, in stark gedrängter Übersicht kritisch darzustellen. Es soll insbesondere die Frage diskutiert werden, inwiefern diese Unterlagen die Annahme von der Existenz einer Periodizität höherer Ordnung im Kristall stützen. Es besteht auch nicht die Absicht mangels ausreichend erscheinenden, einwandfreien Beobachtungsmaterialies eine bestimmte unter den zahlreichen bestehenden Annahmen über die Natur solcher Strukturen zu verteidigen. Da ferner eine universelle Diskussion aller Möglichkeiten, die in diesen Fragenkomplex gehören könnten, weit über den Rahmen dieser Veröffentlichung hinausgehen würden, so ist der Schwerpunkt auf ein Teilgebiet gelegt, das der Verf. mit seinen Mitarbeitern seit einer Reihe von Jahren bearbeitet hat, nämlich die Klärung der Frage, ob und inwieweit die physikalischen Eigenschaften von Metallkristallen die Annahme einer Unterteilung in kristalline Molekülaggregate wahrscheinlich bzw. notwendig machen. In diesem Zusammenhang soll eine Auffassung von dem Ursprung einer solchen Periodizität gebracht werden, die sich als Arbeitshypothese durch eine Reihe von richtigen Voraussagen experimenteller Befunde bewährt hat¹⁾.

Die Behandlung dieses Gegenstandes ist erschwert durch die von den Vertretern verschiedener Theorien uneinheitlich benutzte Terminologie; es ist deshalb der mehr allgemeine Ausdruck »Gruppe« gewählt worden, unter dem ein Molekül- (oder Atom-) Aggregat verstanden werden soll, dessen Größe zunächst unbekannt ist, innerhalb dessen aber die Stabilität eines Moleküls anders ist als außerhalb. Ein Realkristall wäre in diesem Sinn aus solchen Gruppen oder Gruppenkomplexen aufgebaut und könnte bei genau gleicher Größe solcher Gruppen und bei genau gleicher Anordnung derselben eine Periodizität höherer Ordnung erhalten, die der Zwicky'schen Sekundärstruktur entspräche oder bei unregelmäßiger Größe oder gestörter Anordnung den Mosaikstrukturen von Darwin und

1) Wegen ihrer großen Komplexität und der schwierigen meßtechnischen Zugänglichkeit sind Deformationsversuche an Metallkristallen nicht behandelt, die im übrigen in ihren Beziehungen zur Mosaikstruktur in ausgezeichneten Darstellungen verschiedentlich vorliegen.

Smekal nahe käme¹⁾. Unter einem Gruppenphänomen ist demnach eine Erscheinung verstanden, die auf die Existenz solcher Gruppen hinweist oder nach Ansicht des Verf. am einfachsten durch die Annahme von solchen gedeutet werden kann. So teilt sich die Behandlung des Stoffs von selbst in zwei Hauptfragen: Welche Anhaltspunkte bestehen für die Annahme, daß die Bildung von Molekülgruppen der Bildung des eigentlichen Kristalls im festen Zustand vorausgeht, oder solche Gruppen über den Schmelzpunkt hinaus erhalten bleiben? Und: Welche physikalischen Eigenschaften des festen Metallkristalls können mit einem Minimum an hypothetischem Zusatzmaterial lediglich als Gruppenphänomen gedeutet werden?

Die Frage, ob in der Schmelze²⁾ in der Nähe der Kristallisations-temperatur bereits Molekülkomplexe existieren, innerhalb deren die Moleküle eine Gleichrichtung und dem späteren Kristall ähnliche Anordnung aufweisen, führt auf das Forschungsgebiet der mesomorphen Zustände und auf die Frage nach der Natur der »Kristallisationskeime«, deren Existenz für die Bildung des Kristalls unbedingt notwendig ist. Es ist bekannt, daß solche Keime bereits Molekülgruppen mit kristallinem Charakter darstellen, deren Lebensdauer und Wahrscheinlichkeit von der Temperatur der Schmelze abhängt. Werden solche Gruppen von Molekülen zerstört oder deren Bildung durch äußere Einflüsse verhindert, so kann der Schmelzpunkt bekanntlich erheblich unterschritten werden, ohne daß Kristallisation auftritt.

So haben kürzliche Untersuchungen von W. L. Webster³⁾ ergeben, daß die Fähigkeit einer *Bi*-Schmelze zur Unterkühlung eine Funktion des Grades der vorhergegangenen Überhitzung ist in dem Sinne, daß je höher die Schmelze überhitzt worden war, desto tiefer konnte sie unterkühlt werden. Die dabei auftretenden Differenzen sind ungewöhnlich hoch für

1) Es muß aber als wesentlich unterschieden werden zwischen Diskontinuitäten, bedingt durch zufällige, wenn auch zuweilen technisch unvermeidbare Störungen während der Kristallbildung und der in der Natur des Kristallisationsvorgangs bedingten (prinzipiell unvermeidbaren) Gruppenbildung. Die Ausgeprägtheit der ersteren hängt demnach von den Wachstumsbedingungen ab und kann in hohem Grade vermindert werden (z. B. Orientierungsschwankungen [Anm. 4] S. 314 dieser Arbeit), während die Gruppenbildung unabhängig von der eigentlichen Mosaikbildung existiert, in dem Sinn, daß durch Wachstumsbedingungen lediglich die Präzision der Periode, nicht aber deren Existenz oder Größe beeinflusst werden kann. S. hierzu Diskussionsbemerkung zu Buerger M. I., Z. Kristallogr. 89 (1934) 242 und Anmerkung 1) S. 320 dieser Arbeit.

2) Der Fall der Lösung soll als zwar prinzipiell nicht von der Schmelze unterschieden, experimentell aber viel schwerer einwandfrei zugänglich, nicht behandelt werden.

3) Webster, W. L., Proc. Roy. Soc. London (A) 140 (1933) 653.

Metalle, es war möglich bis um etwa 40° zu unterkühlen, wenn die Schmelze etwa 80° überhitzt worden war, während andererseits eine Überhitzung um wenige Grade auch nur eine Unterkühlung über ein sehr kleines Intervall erlaubte. Mit der Auffassung, daß der Kristall sich aus einzelnen Molekülen aus der Schmelze aufbaut, ist ein solcher Einfluß der thermischen Vorgeschichte der Schmelze auf den Unterkühlungsgrad nicht in Einklang zu bringen. Ähnliche Schwierigkeiten erfährt die Annahme spontaner lokaler Gruppenbildung, die lediglich auf der Wahrscheinlichkeit der Kollision von geeignet orientierten Einzelmolekülen beruht, weil diese Wahrscheinlichkeit ebensowenig von der thermischen Vorgeschichte abhängt. Wichtig ist die Beobachtung, daß die Dauer der Überhitzung keinen merklichen Einfluß auf den erreichbaren Grad der Unterkühlung hatte; dies scheint darauf hinzuweisen, daß die Kristallisationskerne, d. i. die Gruppen oberhalb des Schmelzpunktes über einen gewissen Temperaturbereich durchaus stabil sind und daß offenbar das

Verhältnis: $\frac{\text{Zahl der in Gruppen geordneten Moleküle}}{\text{Zahl der ungeordneten Moleküle}}$ die Wahrscheinlichkeit des Einsetzens des Kristallisationsvorgangs bei einer bestimmten Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes bestimmt. Webster (l. c.) hat ähnliche Beobachtungen an *Sn* und *Pb* gemacht, während keine derartigen Erscheinungen an *Cd* beobachtet werden konnten.

Das experimentelle Material über den Übergang vom festen Kristall in die Schmelze ist bedeutend sicherer. Der Verf.¹⁾ hat zuerst gezeigt, daß bei *Bi*-Einkristallen die Orientierung wie auch individuelle makroskopische Eigenschaften (eingelagerte Gebiete anderer Orientierung, Zwillinglamellen usw.) bis mehrere Grade über den Schmelzpunkt hinaus erhalten bleiben, also bei späterer Kristallisation wieder erscheinen. Diese Beobachtungen an »latenten« Einkristallen sind von Donat und Stierstadt²⁾ später bestätigt worden. In dieselbe Richtung deutet der Nachweis von Soroos³⁾, daß die dem *Bi*-Kristall eigentümlichen Thermokräfte beim Schmelzen nicht diskontinuierlich verschwinden, sondern über einen Temperaturbereich von etwa 8° allmählich in die für den flüssigen Zustand charakteristischen übergehen. Im engen Zusammenhang mit diesen Beobachtungen steht die Erfahrung des Verf. (l. c.), daß die Fähigkeit eines geschmolzenen *Bi*-Kristalls durch Impfung mit einem festen Kristall eine von der früheren (latenten) verschiedene Orientierung an-

1) Goetz, A., *Physic. Rev.* **35** (1930) 193.

2) Donat, E., und Stierstadt, A., *Ann. Physik* **17** (1933) 897.

3) Soroos, A., *Z. Physik* **41** (1932) 516.

zunehmen an die Bedingung einer Mindesttemperatur der Schmelze geknüpft ist.

Solche Erscheinungen müssen offenbar als Gruppenphänomene angesprochen werden, denn sie zeigen, daß die Kristallisation aus der Schmelze erst dann möglich ist, wenn sich kristalline Aggregate im flüssigen Zustand bereits gebildet haben (der Kristall oder Teile desselben »latent« vorhanden ist) und daß ebenso der feste Kristall beim Schmelzen nicht unmittelbar in Einzelmoleküle zerfällt, sondern erst eine Mesophase durchläuft. Die folgende Beschreibung wird deshalb von der Wirklichkeit nicht zu weit abweichen:

Das Kristallgitter ist oberhalb des Schmelzpunktes unstabil nur im Hinblick auf die Zahl und Verteilung der Freiheitsgrade der Moleküle. Die beim Schmelzen auftretende sprunghafte Steigerung der Freiheitsgrade zerstört zwar die Festigkeitseigenschaften ohne dagegen die Orientierung der Moleküle innerhalb gewisser Gruppen zu zerstören, so daß die Schmelze mikroskopisch anisotrop verbleibt. Die Beweglichkeit solcher Gruppen gegeneinander ist natürlich groß, so daß eine makroskopische Anisotropie unter normalen Versuchsbedingungen zerstört wird. Wird dagegen jede mechanische Störung der Schmelze ebenso wie eine zu große Temperaturerhöhung vermieden, so kann der Fall eintreten, daß auch eine makroskopische Anisotropie erhalten bleibt, d. h. unter solchen Umständen ist es möglich, die Orientierung eines großen Kristalls trotz der zeitweiligen Überschreitung des Schmelzpunktes aufrechtzuerhalten. Die Bedingungen, unter denen spontane Kristallisation auftritt, weisen außerdem darauf hin, daß solche Gruppen einen orientierenden Einfluß aufeinander ausüben können, so daß in Gebieten thermischer und mechanischer Störungsfreiheit (wozu bei Zweistoffsystemen die Abwesenheit von Konzentrationsschwankungen gehört) sich weitreichende Gruppenkomplexe ausbilden (z. B. Dendriten usw.), die dann Bereiche spontaner Kristallisation bilden.

Sehr wichtig ist nun die Frage, ob diese Gruppen notwendig gleich groß sein müssen und welcher Art die Natur ihrer Abgrenzung gegen die statistisch orientierten Moleküle ihrer Umgebung ist. Direkte experimentelle Anhaltspunkte liegen bis jetzt für die Entscheidung dieser Frage nicht vor, es sei denn, daß man die Beobachtungen an anisotropen Flüssigkeiten für diese Fragen anwendbar hält, also annimmt, daß die Schmelze von anisotropen Kristallen unmittelbar vor der Kristallisation in der Nachbarschaft von zukünftigen Zentren spontaner Kristallisation parakristalline Eigenschaften hat. Es ist nicht uninteressant, festzustellen, wie eng sich die hier vorgeschlagene Auffassung an die Vorstellung der

Schwarmtheorie anschließt, die für das Verhalten flüssiger Kristalle aufgestellt ist¹⁾. Ein »Schwarm« ist charakterisiert als Aggregat von Molekülen gleicher Orientierung. Diese Aggregate haben per se keine Tendenz zur gegenseitigen Orientierung, durch äußere Kräfte kann eine solche dagegen hervorgerufen werden¹⁾. »... Ist die Schmelze in Berührung mit einem festen Körper, so treten Kräfte auf (elektrische Doppelschichten und Kapillarkräfte), welche einen orientierenden Einfluß auf die Schwärme ausüben, der einige 10^{-3} cm weit reicht ...« Die Tatsache, daß sich an solchen Schwärmen Relaxationszeiten beobachten lassen, weist eindeutig darauf hin, daß es sich hier um Gruppen wenigstens angenähert gleicher Größe handelt. Diese Größe wird von den genannten Autoren zu 10^5 Atomen bzw. zu 10^{-15} cm³ angegeben. Für die sehr viel kleineren Moleküle der Essigsäure ergibt sich als Gruppengröße 10^6 — 10^7 Moleküle²⁾.

Nimmt man an, daß die Tendenz von Molekülen zur Gruppen- bzw. Schwarmbildung nicht nur eine Eigenschaft von hochkomplexen organischen Molekülen, sondern eine allgemeine Eigenschaft von Schmelzen in der Nähe des Kristallisationspunktes ist, so lassen sich für die Einkristallherstellung bestimmte Bedingungen voraussagen. Diese Technik beruht auf der Schaffung von Bedingungen, welche durch hinreichend kleinen Temperaturgradienten über der Wachstumszone und hinreichend gleichmäßigen Fortschritt desselben längs der Schmelze zuerst eine Bildung und dann eine Orientierung der Molekülgruppen erlaubt⁴⁾. In diesem Sinne kann man auch die vom Verf. und seinen Mitarbeitern untersuchten Einflüsse äußerer Magnetfelder (s. u.) auf die Kristallisation bzw. Orientierung von *Bi*-Einkristallen verstehen, da hier analog zu den Beobachtungen an flüssigen Kristallen bewegliche Molekülgruppen und nicht Einzelmoleküle orientiert werden.

Der Übergang in den festen Zustand bedeutet dann nichts anderes als den schon erwähnten plötzlichen Verlust der noch (d. h. nach der Einordnung der Moleküle in die Gruppen) bestehenden molekularen Rotationsfreiheitsgrade innerhalb der Gruppen, die nun in Lage und Form aneinandergepackt sind, wie sie im Augenblick der Kristallisation lagen.

1) S. z. B. Ornstein, L. S., und Kast, W., Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 932 bis 944.

1) Dies entspricht in unserer Terminologie dem Übergang von der mikroskopischen zu makroskopischen Anisotropie der Schmelze.

2) Herrn Prof. G. Potapenko bin ich für die Mitteilung dieser noch nicht veröffentlichten Berechnung sehr zu Dank verbunden.

4) Interessante Beiträge hierzu liefern die Beobachtungen von: Tyndall, E. P. T. und Hoyem, A. G., Physic. Rev. 38 (1931) 820, 1357; Schilling, H. K., Physics 5 (1934) 1; Cinnamon, C. A., Rev. Sci. Instrum. 5 (1934) 187.

Ist das Minimum der Energie der Lage sehr steil, so wird eine gleichförmige Aufreihung der Gruppen in der Kristallisationszone wahrscheinlich sein, im anderen Fall wird man erhebliche Orientierungsschwankungen über den Kristall beobachten. Es sind in diesem Bilde solche Schwankungen, welche den Mosaikkristall im ursprünglichen Darwinschen Sinn verursachen; es ist aber auch zu erwarten, daß der aus der Schmelze gewachsene, feste Kristall immer noch Eigenschaften in sich tragen wird, die auf seine Entstehung aus Gruppen zurückzuführen sind. Falls nämlich die Moleküle an der Grenze einer Gruppe anderen Stabilitätsbedingungen unterliegen als die Moleküle im Innern, so werden die Gruppengrenzflächen auch im festen Kristall durch kleine strukturelle Abweichungen gekennzeichnet sein. Waren nun die Gruppen gleicher Größe, so wird der Kristall von angenähert periodisch wiederkehrenden »Narben« solcher Grenzflächen durchzogen sein, die dann eine flächenartige Überstruktur bilden und den Kristall in Blöcke unterteilen. Im Idealfall genau gleicher Größe der Gruppen ist diese Überstruktur dann wohl identisch mit den von Zwicky vorgeschlagenen Sekundärstrukturen und kann auch ebenso unter realen Verhältnissen zu den Smekalschen Lockerstellen Veranlassung geben.

Der wesentlichste Einwand gegen die Annahme von Molekülgruppen mit parakristallinen Eigenschaften in einer der Kristallisation unmittelbar vorhergehenden Mesophase sind die Ergebnisse der Röntgenspektroskopie, die im Sinne der Debyeschen Theorie auf eine rein statistische Verteilung der Einzelmoleküle hindeuten. Wie Sauerwald und Teske¹⁾ aber bereits hervorgehoben haben »... stehen diese Befunde nicht mit der Auffassung im Widerspruch, daß über den Schmelzpunkt hinaus in kleinen Bereichen Anordnungen vorhanden sind, die der Struktur des Körpers im festen Zustand bis zum gewissen Grad entsprechen ...« So sind z. B. die meisten untersuchten geschmolzenen Metalle angenähert dichteste Packungen, die im flüssigen Zustand einer statistischen Verteilung entsprechen können, ohne strukturell eine Veränderung zu erfahren. Für Metalle, die im festen Zustand von der dichten Packung erheblich verschieden sind — wie *Sn* und *Ga* —, weicht die Intensitätsverteilung auch tatsächlich von der sonst für Metallschmelzen üblichen ab. Im Falle des *Ga* passen die Interferenzperioden der Schmelze besser in die Struktur des festen Zustandes als in die statistische Verteilung²⁾. Ähnliche Abweichungen sind an geschmolzenem *Sn* beobachtet, auch

1) Sauerwald, F., und Teske, W., Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933) 247.

2) Menke, H., Physik. Z. **33** (1932) 593.

zeigten die Röntgenaufnahmen von Müller¹⁾ an Paraffinschmelzen in der Nachbarschaft von festen Paraffinkristallen die Gegenwart einer Molekülorientierung im Sinn einer Schichtenstruktur. Sauerwald und Teske (l. c.) haben ebenso darauf hingewiesen, daß bei Metallen mit einer Packungsdichte, die hinter der dichten zurückbleibt (wie bei *Bi*, *Sb*, *Ga*), die mit dem Übergang in den flüssigen Zustand verbundenen Kontraktionen nicht unwesentlich kleiner sind als diejenigen, die man für den Übergang in eine vollkommen statistische Verteilung zu erwarten hätte.

Da aus dem erwähnten Beobachtungsmaterial hervorgeht, daß das Temperaturintervall, innerhalb dessen geordnete Molekülgruppen in der Schmelze stabil sind, sehr klein ist (wahrscheinlich für *Bi* größer als die meisten anderen Metalle), so ist ein direkter röntgenographischer Nachweis für nicht dicht gepackte Stoffe nur in der unmittelbaren Nachbarschaft des Schmelzpunktes zu erwarten.

Ähnliches gilt für Kontraktionsbestimmungen: man hätte von dem dilatometrischen Nachweis zu erwarten, daß die Kontraktion solcher Stoffe beim Schmelzen nicht sogleich, sondern über einen Temperaturbereich von mehreren Graden erfolgt, während umgekehrt beim Kristallisieren die Ausdehnungskurve steiler ausfallen müßte, insbesondere sollte im Fall der Unterkühlung die Ausdehnung schon vor der eigentlichen Kristallisation einsetzen. Tatsächlich sind Anhaltspunkte für solche Vorgänge in den Messungen von H. Endo²⁾ bei *Bi* zu finden, obgleich genaue Messungen unter Beobachtung aller erforderlichen Kautelen bisher offenbar noch nicht angestellt sind. Eine Folgerung aus dieser Vorstellung ist, daß Kristalle, welche in einer oder mehreren Richtungen von der dichtesten Packung abweichen, in der Schmelze ein Dichtemaximum haben müssen, das über dem Schmelzpunkt liegt wie bei *Bi* und H_2O . Ferner hat man zu erwarten, daß je weiter solche Kristalle von der dichtesten Packung abweichen, desto größer sollte deren Tendenz zur Unterkühlung sein, da die Bildung der Gruppen in der Mesophase mit steigender Abweichung von der statistischen Verteilung erschwert wird. Andererseits sollte man Unterkühlung am wenigsten beobachten für Stoffe, deren Anordnung von der statistischen Verteilung nur wenig abweicht. Soweit bekannt, sind die Beobachtungen mit den Voraussagen im Einklang.

Ist die Bildung eines festen Kristalls von der vorhergegangenen Gruppenbildung abhängig, so sollte man nicht erwarten, daß man Kristalle z. B. aus dem Kondensat eines Molekülstrahles erzeugen könnte, da hier die Möglichkeit zur Gruppenbildung ohne weiteres nicht anzu-

1) Müller, A., Proc. Roy. Soc. London (A) 127 (1930) 417.

2) Endo, H., Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 13 (1924) 193.

nehmen ist. Der Verf.¹⁾ hat Kristalle aus *Bi*-Dampf im Hochvakuum hergestellt, das Kondensat wurde kristallographisch untersucht und es konnte festgestellt werden, daß Schichten bis zur Dicke von 0,1 mm amorph waren und daß erst auf diesen Schichten sich ein normales Kristallwachstum ausbilden konnte. Beobachtungen in derselben Richtung sind von zahlreichen Autoren festgestellt worden, u. a. berichtet Kapitza²⁾ von vergeblichen Versuchen *Bi*-Einkristalle aus der Dampfphase durch Kondensieren an der Spaltfläche eines *Bi*-Kristalls herzustellen, wenigstens nicht unterhalb 200° C. Dieser Vorgang muß wohl dahin gedeutet werden, daß neben genügender Beweglichkeit auch eine genügende Zahl von Molekülen vorhanden sein muß, um eine Gruppenbildung zu ermöglichen, bevor makrokristallines Kristallwachstum einsetzt. Wenn auch der Vorgang der Gruppenbildung an einer heteromorphen Oberfläche verschieden ist von dem in der Schmelze, so sind beide aber in dem Punkt vergleichbar, daß eine bestimmte Zahl von gerichteten Molekülen notwendig ist, um ein Kristallwachstum zu ermöglichen. Die in statistischer Verteilung auf die Kondensatfläche auftretenden Moleküle verteilen sich auf Gruppen, innerhalb deren sie sich gleichrichten; sobald die Gruppen einen bestimmten Umfang erreicht haben, beginnen sie sich untereinander auszurichten. Die elektronenspektroskopischen Untersuchungen von Kirchner³⁾ haben solche Vorgänge zuerst an äußerst dünnen Metallschichten nachgewiesen, allerdings ohne genaue Angaben über die erforderlichen Schichtdicken zu machen. In noch unveröffentlichten Untersuchungen über die Leitfähigkeit äußerst dünner im Hochvakuum niedergeschlagenen Silberschichten haben A. B. C. Anderson und der Verf. einen plötzlichen Abfall der Funktion $N \cdot R = f(N)$ (R elektrischer Widerstand des Niederschlags nach Altern im Hochvakuum, N Zahl der atomaren Silberschichten für den Fall völlig gleichmäßiger Bedeckung), für $N = 260 \pm 20$ beobachtet. Es ist damit wahrscheinlich gemacht, daß die Größe der sich während des Alterungsprozesses bildenden Gruppen nicht einer regellosen Verteilung unterliegt, sondern sich statistisch um einen wahrscheinlichsten Wert gruppiert; die aus solchen Messungen sich ergebende Gruppengröße ergibt sich für Silber zu $5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$, d. h. dieselbe, wie sie für die Volumina der Ornsteinschen Molekülschwärme gefunden wurde. Es ist zu beachten, daß der Vorgang der Gruppenbildung wesentlich verschieden ist vom Vorgang der eigentlichen Rekristallisation. Letzterer betrifft die Bildung makroskopischer Kristalle

1) Goetz, A., Nature **182** (1933) 206. Einzelheiten bisher nicht veröffentlicht.

2) Kapitza, P., Proc. Roy. Soc. London (A) **123** (1929) 292.

3) Kirchner, F., Z. Physik **76** (1932) 576; Physik. Z. **31** (1930) 1026.

aus untereinander ungeordneten Gruppen, ein Vorgang der im Boltzmannschen Sinn verläuft, also einen stark positiven Temperaturkoeffizienten haben muß. Die Rekristallisation tritt offenbar erst ein, wenn die Moleküle im ganzen in Frage kommenden Bereich in Gruppen angeordnet sind. Dagegen sind die Moleküle unmittelbar nach ihrem Auftreffen auf die Kondensatfläche vergleichbar mit denen in einer stark unterkühlten Schmelze; die Tendenz zur Gruppenbildung sollte daher in diesem Bereich entweder temperaturunabhängig oder (falls die Temperatur der Fläche in der Nähe des Schmelzpunktes des Metalls liegt) einen negativen Temperaturkoeffizienten haben. Tatsächlich konnte nun nachgewiesen werden, daß die Gruppenbildung (gemessen aus der Alterungsgeschwindigkeit) von Silbermolekülen zwischen Zimmertemperatur und etwa 200° C temperaturunabhängig ist, während die Rekristallisation erst oberhalb dieser Temperatur einsetzt und bekanntlich einen stark positiven Temperaturkoeffizienten hat.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß auch beim Wachstum des Kristalls aus der Dampfphase der eigentlichen Kristallbildung eine Gruppenbildung vorausgehen muß und daß aus diesem Grund nicht zu erwarten ist, daß ein solcher fester Kristall keine oder von dem aus der Schmelze gewachsenen Kristall verschiedene Mosaikstruktur haben sollte, falls man in der Gruppenbildung die eigentliche Ursache für die im festen Kristall auftretenden Periodizitäten höherer Ordnung sucht.

Welche experimentellen Untersuchungsmethoden sind nun imstande, die Spuren der Gruppenbegrenzungen im festen Kristall nachzuweisen? Diese Art der Fragestellung stellt die Natur der Gruppenoberfläche in den Vordergrund, da ja bei einem Aggregat aufgereihter Gruppen nur deren Begrenzung eine Unterscheidung ermöglicht. Analog zur Schwarmhypothese muß man annehmen, daß Gruppenbegrenzung in gewissem Zusammenhang mit der Symmetrie der Molekularanordnung steht, d. h. die Gruppe wird eine Form haben, welche der Symmetrie des späteren Kristalls entspricht, dementsprechend werden die Begrenzungsflächen mit einfach indizierten Flächen des Kristalls zusammenfallen, die im Fall idealer Gruppenanordnung die Zwickyschen *II*-Ebenen erzeugen könnten, obgleich man nur in Ausnahmefällen eine derartige Regelmäßigkeit erwarten dürfte.

Der Unterschied zwischen der Atomanordnung in solchen Ebenen und der im Gruppeninnern ist durch Oberflächenkräfte verursacht, welche auf die Moleküle an der Gruppengrenze einseitig wirken und einen Potentialsprung an dieser Stelle erzeugen. In welchem Grade sich diese Störungen sich nach der Verfestigung des Kristalls erhalten, kann schwer vorhergesagt werden; es erscheint aber durchaus denkbar, daß im Falle

der ideal reinen Substanz und völliger Störungsfreiheit solche Diskontinuitäten völlig verschwinden, wobei wieder zu beachten ist, daß diese Störungen bei völlig symmetrischer Atomanordnung am kleinsten sein werden (z. B. Diamant). In den meisten Fällen ist eine solche Störung durch die in der Schmelze befindlichen Fremdatome gegeben. Solche Atome werden bei sehr geringen Konzentrationen an der Gruppengrenze adsorbiert, da dann die Gruppe stabiler ist als bei Einschluß der Fremdatome im Volumen. Nach eingetretener Kristallisation wird daher die Gruppenbegrenzung im Kristall durch die Einbettung der Fremdatome deutlich festgelegt sein und es müßte möglich sein, die Grenzflächen auf diese Weise der Beobachtung zugänglich zu machen analog den Färbungsmethoden der biologischen Mikroskopie. Solche Flächen müßten dann besonders deutlich als periodisch wiederkehrende Potentialschwellen im Kristall auffindbar sein, falls die Periodenlänge nicht unterhalb des mikroskopischen Auflösungsvermögens liegt. Es sei bemerkt, daß selbst bei chemisch sehr reinen Präparaten die erforderliche Konzentration zur Sättigung der Oberflächen mit Fremdatomen wohl meistens durch in der Schmelze gelöste Gase gegeben ist. Die primitivste Form dieser Art der Untersuchung, die vom Verf.¹⁾ zuerst an *Bi*-Kristallen ausgeführt wurde, besteht in der Ausmessung von Ätzfiguren, und es konnte gezeigt werden, daß es eine kleinste vollkommene Ätzfigur gibt und daß größere vollkommene Ätzfiguren ganzzahlige Vielfache jener kleinsten Größe darstellen. Hierzu ist die Annahme erforderlich, daß die Ätzfigur ihr Dasein einer lokalen Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit des Kristalls mit dem Ätzmittel verdankt, und daß diese Verzögerungen durch Potentialschwellen verursacht sind, die an bestimmte angenähert periodisch wiederkehrende und einfach indizierte Kristallflächen gebunden sind. Wesentlich genauer ist die vom Verf. ausgearbeitete Methode der elektrolytischen Ätzung, bei welcher die zu untersuchende Kristallfläche mit dem (strömenden) Elektrolyten als Anode in Berührung gebracht wird und die auftretenden Veränderungen mittels Immersionsobjektiv und Vertikalilluminator mikroskopisch direkt beobachtet oder besser mikrokineographisch verfolgt werden. Die Größe der Potentialschwellen kann hier durch Messung der lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten geschätzt werden und der Effekt von im Kristall in geringen Konzentrationen eingeschlossenen Fremdatomen kann in den Grenzflächen der Ätzfiguren festgelegt werden. Für *Bi* ergaben sich stark verschiedene Grenzflächenpotentiale, für (111), d. h. die Basis der Ätzpyramiden, ist das Potential erheblich größer als für die Seitenflächen (11 $\bar{1}$) und (110), was seinen

1) Goetz, A., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 16 (1930) 90.

Ausdruck in der bereits bekannten Schichtenstruktur der *Bi*-Kristalle findet. Geringe Beimengungen von elektropositiven und elektronegativen Metallen (*Sn* und *Te* s. u.) vermögen die Absolut- wie die Relativwerte dieser Potentiale sehr stark zu verändern. Als Begrenzungsflächen wurden für *Bi* die Flächen (111), in zweiter Linie (11 $\bar{1}$) und (110) festgestellt, die Gruppengröße ergibt sich zu $1,3 \pm 0,1 \mu$ längs (111) und zu $0,5 \pm 0,1 \mu$ senkrecht hierzu, woraus sich ein Gruppenvolumen von der Ordnung 10^{-14} cm^3 ergibt¹⁾.

Es folgt ohne weiteres, daß die Grenzflächen der Gruppen nicht die einzige zu erwartende Form von periodischer Diskontinuität im Kristall darstellt, sondern daß an den »Kanten« der Gruppen viel größere Unregelmäßigkeiten zu erwarten sind, da hier aus geometrischen Gründen die Oberflächenkräfte sehr viel stärker wirken. Man hat daher als direkte Folgerung aus dieser Vorstellung zu erwarten, daß außer dem Flächensystem ein Liniensystem durch den Kristall hindurchgeht, welches sich gerade bei den an eine Ebene gebundenen mikroskopischen Untersuchungen stark ausprägen wird. Es ist zu erwarten, daß diese Kanten der Ort für die größte Störung wie auch für die größte Konzentration von Fremdatomen im Kristall ist. Dies führt direkt zu der Buerger'schen Auffassung von der Linienstruktur (lineage structure) der Realkristalle.

Die Existenz und Natur dieser Art von Strukturen im Kristall mit Hilfe von Beugungsexperimenten zu entscheiden, erscheint nicht aussichtsreich, weil ein negatives Resultat die Nichtexistenz nicht beweist und jedenfalls im Sinn der hier vertretenen Vorstellung eine ausreichende

1) Anm. bei der Korrektur: Den Einwänden, welche gegen die Deutung und gegen die Beweiskraft solcher Experimente erhoben worden sind — z. B. daß es sich bei den vom Verf. angegebenen relativ großen Fehlergrenzen um eine »unvollkommene« und nicht um eine vollkommene Periodizität handele, muß folgendes entgegengehalten werden: Im Fall, daß eine genügende Zahl von Beobachtungen zur Verfügung steht, ist der Befund, daß die Parameterwerte sich um einen gewissen Wert häufen, ein Beweis für die Existenz einer Periodizität. Der von Buerger gemachte Unterschied zwischen einer wirklichen und einer Pseudoregelmäßigkeit kann sich dann nur auf die Streuung der Punkte, d. h. auf die Breite der Gauß'schen Fehlerfunktion beziehen, nicht aber auf die grundlegende Frage nach der Existenz oder Nichtexistenz einer Periodizität. Der Unterschied zwischen einer selbst sehr ausgedehnten statistischen Verteilung und völliger Regellosigkeit ist der, daß man im ersten Fall mit genügendem Beobachtungsmaterial eine Materialkonstante bestimmen kann, welche die Kristallsorte definiert und welcher eine physikalische Bedeutung beizumessen ist, während im Fall völliger Regellosigkeit dies alles nicht zutrifft. Der Unterschied zwischen einer vollkommenen und unvollkommenen Regelmäßigkeit ist daher — wenn überhaupt gerechtfertigt — nicht grundlegender Natur (s. auch Diskussionsbemerkung des Verf. zu Buerger, M. I., Z. Kristallogr. 89 (1934) 242.

Präzision der Periodizität nicht zu erwarten ist, um ein Beugungsphänomen über eine genügend große Fläche zu erzeugen. Tatsächlich haben die bisher unternommenen Versuche dieser Art kein einwandfreies positives Resultat gehabt.

Im Sinne der vertretenen Auffassung erscheint es aussichtsreicher, Erscheinungen an Metallkristallen zu studieren, bei denen eine Divergenz zwischen dem makroskopischen und dem mikroskopischen Kristall zu erwarten ist. Ein solcher Vorgang, der beiderseits in gleicher Weise zugänglich ist, ist die Wärmeausdehnung, die einmal dilatometrisch und außerdem röntgenographisch gemessen werden kann. *Bi*-Kristalle sind für solche Untersuchungen ein sehr gutes Objekt, weil die Anomalie des Ausdehnungskoeffizienten in der Nähe des Schmelzpunktes besonders ausgeprägt ist und sich über den Bereich von mehr als 20° erstreckt. Goetz und Hergenrother¹⁾ haben festgestellt, daß der Ausdehnungskoeffizient des Kristallgitters jedenfalls im Bereich der Anomalie nicht identisch ist mit dem dilatometrisch gemessenen, in dem Sinn, daß bei Annäherung an den Schmelzpunkt die röntgenographisch bestimmte Ausdehnung größer ist als die makroskopische; d. h. es muß im Kristall Gebiete geben, die nicht interferenzfähig sind, welche einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten besitzen oder gar eine Kontraktion (Übergang in den amorphen Zustand) erleiden. Da der Vorgang reversibel ist, wurde angenommen, daß die Störungen an den Gruppenbegrenzungen sich bei hohen Temperaturen nach dem Inneren der Gruppen ausdehnen, so daß ein Vorgang eintritt, den die Verf. mit Dekristallisation bezeichneten. Es ist bemerkenswert, daß der Dekristallisationsvorgang bei derselben Temperatur merklich einsetzt, bei welcher die spezifische Wärme anzusteigen beginnt. Die Reversibilität dieses Vorgangs schließt eine plastische Deformation als Ursache aus, andererseits ist ein solcher Effekt nach dem Gesagten nur in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunktes zu erwarten und auch nur bei Kristallen, die von der dichten Packung stark abweichen. Die Versuche von Bradley und Jay²⁾ an Quarzkristallen sprechen daher trotz der gefundenen Übereinstimmung zwischen makroskopischer und mikroskopischer Ausdehnung nicht gegen unsere Auffassung³⁾.

1) Goetz, A., und Hergenrother, R. C., *Physic. Rev.* **40** (1932) 643.

2) Jay, A. H., *Z. Kristallogr.* **89** (1934) 282.

3) Anm. bei der Korrektur: In der Veröffentlichung begriffene Untersuchungen von Jacobs, Buchta und dem Verf. mit verfeinerten Methoden haben die Resultate der Arbeit von Goetz und Hergenrother (l. c.) insofern erweitert, als gezeigt werden konnte, daß die Divergenz zwischen dem makroskopischen und dem Gitterausdehnungskoeffizienten bei fortschreitender Reinigung des Kristalls ($N < 0,01\% > 0,004\%$) in der Nähe des Schmelzpunktes gegen Null konvergiert,

Sind die Gruppenbegrenzungen Orte von Potentialschwellen im festen Kristall, so muß man annehmen, daß diese Schwellen besonders bei tiefen Temperaturen eine wesentliche Rolle in der Dynamik der »freien« Elektronen spielen, und man sollte zwei grundlegende Gruppenphänomene voraussagen:

Erstens sollten metallelektrische Volumeneffekte, welche wesentlich von der elektrischen Transparenz des Kristalles (wie z. B. der Kristalldiamagnetismus und die Leitfähigkeit) abhängen, größenabhängig werden, sobald die Größe des Kristalls in die Größenordnung der einzelnen Gruppe fällt. Sobald nämlich der Kristall kleiner als eine Molekülgruppe wird, bildet die durch seine Oberfläche verursachte Potentialschwelle einen Ersatz für die ursprüngliche Gruppengrenzfläche. Es müßte sich daher eine kritische Größe für den Kristall finden lassen, unterhalb deren der betreffende Effekt von der Größe des Kristalls abhängt. Tatsächlich ist dies von Vaidyanathan¹⁾ und S. R. Rao²⁾ gefunden worden; die kritische Größe ergab sich für Graphit und *Bi* zu $1-2\mu$, was gut in die mit anderen Methoden bestimmten Größen fällt. Die Messungen sind inzwischen an orientiert suspendierten Kristallpulvern³⁾⁴⁾⁵⁾ gleicher Teilchengröße durch A. Faessler und den Verf. (noch unveröffentlicht) bestätigt worden. Die Frage, ob es sich bei diesen Vorgängen um ein Gruppenphänomen handelt oder um einen Oberflächeneffekt, der mit zunehmender Verkleinerung des Kristalls an Einfluß gewinnt und somit eine Größenabhängigkeit vortäuscht, ist zugunsten der Ersteren entschieden, weil im letzteren Fall die Größenabhängigkeit viel früher und allmählich einsetzen würde..

Eine zweite dem Experiment zugängliche Voraussage besteht in der Bestimmung des spezifischen Einflusses von enantiomorphen Bei-

deshalb weil der Abfall der makroskopischen Dilatation sich bei fortschreitender Reinigung auf einen immer kleiner werdenden Temperaturbereich vor dem Schmelzpunkt beschränkt (bei den reinsten Kristallen nur noch $3-4^\circ$ anstatt $30-40^\circ$), während die Gitterdilatation anscheinend unbeeinflusst bleibt. Damit wird ein Teil der Diskrepanz mit Jays Beobachtungen hinfällig und die von Roberts, Ho und dem Verf. beobachtete Anomalie beschränkt sich offenbar auf eine Erscheinung, die an Spuren von Verunreinigungen geknüpft ist. Diese Tatsache entspricht aber völlig der Dekristallisationshypothese von G. und H. und erscheint als wesentlicher Stützpunkt für die Auffassung von der Adsorption von »löslichen« Fremdatomen in singulären periodisch wiederkehrenden Flächen, d. h. den Gruppengrenzen.

1) Vaidyanathan, V. I., *Indian J. Physics* **5** (1930) 559.

2) Rao, S. R., *Indian J. Physics* **6** (1934) 244.

3) Goetz, A., Focke, A. B., Faessler, A., *Physic. Rev.* **89** (1932) 169, 553.

4) Goetz, A., Faessler, A. B., *Physic. Rev.* **40** (1932) 1053.

5) Goetz, A., *Physic. Rev.* **45** (1934) 282.

mengungen in Abhängigkeit von der Konzentration im Kristall, unter der Voraussetzung, daß die Beimengung imstande ist, innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches in Lösung zu gehen. Ist nämlich die Auffassung richtig, daß sich der Kristall in der Mesophase aus Gruppen mit definierter Abgrenzung und Größe bildet, so hat man wenigstens bei tiefen Temperaturen zu erwarten, daß es — ähnlich der erwähnten kritischen Größe — auch eine kritische Konzentration der Beimengung gibt. Die Konzentration N_c ist dadurch gegeben, daß die Zahl der Fremdatome gerade dazu ausreicht, eine monomolekulare Besetzung der Grenzfläche hervorzurufen. Ist die Konzentration größer, dann werden unter geeigneten Kristallisationsbedingungen (die ein Auskristallisieren bzw. eine statistische Verteilung über das Volumen durch genügend große bzw. hinreichend geringe Wachstumsgeschwindigkeit unmöglich machen) die Fremdatome in das Volumen der Gruppe gezwungen und machen sich dann durch die bekannte, röntgenographisch festgestellte Gitterdeformation bemerkbar. Es ist nun zu erwarten, daß der Effekt einer Grenzflächenbesetzung durch Fremdatome verschieden ist von dem der Volumenbesetzung, so daß der spezifische Einfluß des Fremdatoms bei einer bestimmten — gegenüber der Löslichkeitsgrenze kleinen — Konzentration eine diskontinuierliche Änderung erfahren muß. Betrachtet man den Kristall als ein Kontinuum, so ist eine solche Änderung des Fremdatomeinflusses nicht zu erwarten bis zu Konzentrationen, bei denen eine gewisse Konfiguration des Mischkristallgitters gesättigt ist, bzw. bei einer Überstruktur, deren Parameter atomaren Abständen im Gitter kommen-surabel ist.

In systematischen Untersuchungen des Fremdatomeinflusses auf den Kristalldiamagnetismus in *Bi*-Einkristallen in bekannten Konzentrationen von Atomen verschiedener Symmetrie (*Ge*, *Sn*, *Pb* als elektropositiv gegen *Bi* und *Se* und *Te* als elektronegativ) konnten der Verf. und Focke¹⁾ zeigen, daß für jede Art diese Fremdatome eine solche kritische Konzentration existiert, die weit unterhalb von Konzentrationen liegt, die für einen Volumeneffekt in Frage kommen. So liegt N_c z. B. bei etwa 0,01 % at für *Te*, bei 0,03 % at für *Sn*. Wegen der Kompliziertheit dieses Fragenkomplexes muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden; es sei lediglich erwähnt, daß man auf dieselbe Größenordnung der Gruppen kommt wie in den erwähnten Versuchen, wenn man die Oberflächen unter der Annahme der monomolekularen Besetzung durch Fremdatome aus der kritischen Konzentration berechnet. Es sei ferner erwähnt, daß der spezifische Einfluß des Fremdatoms beim Überschreiten der kritischen Kon-

1) Goetz, A., und Focke, A. B., Physic. Rev. 45 (1934) 170.

zentration bis auf den 50. Teil abfällt und daß dieser Abfall bei tiefen Temperaturen durch eine scharfe Diskontinuität gekennzeichnet ist.

Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß dieser Einfluß auf den Kristalldiamagnetismus kein Sonderfall ist, besonders da bereits Beweise für einen analogen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit und die Thermokräfte vorliegen und es im übrigen eine ganz allgemeine Erfahrung ist, daß der spezifische Effekt gerade von Spuren von Verunreinigungen viel zu groß ist, um als einfacher Volumeneffekt gedeutet werden zu können.

Für die Annahme eines Oberflächeneffektes innerhalb des Kristalls spricht auch noch folgende Erscheinung. Die magnetische Anisotropie des reinen Kristalls wird durch einen Zusatz von Fremdatomen elektropositiver Art (linke Nachbarn des Kristallatoms im periodischen System) um denselben Betrag gehoben, als sie durch elektronegative Fremdatome, (rechte Nachbarn) gesenkt wird. Der Einfluß ist also durchaus gerichteter Natur und kann nicht durch eine Gitterdeformation im Röntgenbild gedeutet werden. Die Annahme, daß diese Vorgänge hervorgerufen werden durch Potentialschwellen, welche den Kristall in verschiedener Richtung durchziehen und eine Streuung der Elektronen im Kristall hervorrufen, ist imstande, allen bisherigen experimentellen Befunden Rechnung zu tragen.

Zum Schluß seien die von Goetz und Hasler¹⁾ und Goetz und Focke²⁾ gefundenen Veränderungen erwähnt, die in *Bi*-Kristallen bei einer Kristallisation im Magnetfeld auftreten. Obgleich eine befriedigende Erklärung für die Tatsache, daß solche Kristalle neben einer Dichteänderung auch eine Änderung der Thermokräfte aufweisen, welche abhängt von der Richtung des wachsenden Kristalls zum Feld, noch nicht gefunden ist, so erscheint die Annahme einer Beeinflussung der Gruppenanlagerung und damit der späteren Mosaikstruktur die einfachste, insbesondere im Hinblick auf die sehr starke Abhängigkeit des Effekts von Beimengungen in geringen Konzentrationen. Dem von Buckley³⁾ gemachten Einwand, es handle sich um eine plastische Deformation des unter dem Einfluß des Feldes gewachsenen Kristalls, muß entgegengehalten werden, daß einerseits kein mikroskopischer oder röntgenographischer Nachweis einer Deformation gefunden werden konnte, andererseits, daß die Annahme einer solchen Deformation bei den durch den geringen Absolutwert der Suszeptibilität bedingten Kräfte auf den Kristall, die aller Wahrscheinlichkeit weit unter der Elastizitätsgrenze liegen, zweifelhaft erscheint. Wäre selbst eine durch eine plastische Deformation hervor-

1) Goetz, A., und Hasler, M. F., *Physic. Rev.* **36** (1930) 1752.

2) Goetz, A., und Focke, A. B., *Physic. Rev.* **37** (1931) 1044.

3) Buckley, H. E., *Z. Kristallogr.* **89** (1934) 224.

gerufene Kaltverfestigung in der Nähe des Schmelzpunktes möglich, so ist deren Dauer in diesem Bereich sehr großer Rekristallisationsgeschwindigkeit kaum zu erwarten; außerdem haben Versuche ergeben, daß langdauerndes Erwärmen über 200° eine Änderung dieses Zustandes nicht hervorruft¹⁾.

Zusammenfassend sei gesagt, daß die Annahme von Molekülaggregaten gleicher Größe als Ursache und Träger der Periodizitäten höherer Ordnung im Realkristall den Vorzug hat, den Widerspruch zu vermeiden zwischen der aus der Kristallkontinuumsvorstellung abgeleiteten Folgerung, daß die monokristalline Form thermodynamisch die größte Stabilität besitzt, und der empirischen Tatsache, daß der Stabilitätsunterschied zwischen dem makroskopischen, realen Ein- und Polykristall außerordentlich klein, oft sogar nicht vorhanden ist. Im Sinn der Gruppenthypothese kann nämlich dieses Stabilitätskriterium nur auf Kristalle bis zur Größe einer Gruppe ausgedehnt werden, d. h. innerhalb der Gruppe ist das Energieminimum der Moleküle sehr steil und liegt bei der völlig symmetrischen Einlagerung. Dies steht durchaus im Einklang mit der Tatsache, daß es außerordentliche Schwierigkeiten bereitet, solche Gruppenbildung z. B. bei Metallen zu vermeiden, d. h. einen ideal amorphen Zustand dauern aufrechtzuerhalten. Für die Anlagerung der Gruppen aneinander ist aber offenbar dieses Minimum sehr viel flacher, so daß die Differenz der Energieniveaus eines vollkommen und eines unvollkommen aufgereihten Gruppensystems nur sehr klein ist und in sehr vielen Fällen wohl in die Größenordnung der statistischen Energieschwankungen fällt. Dies ist vornehmlich der Fall für Metalle, und erklärt einerseits die Schwierigkeit große Einkristalle zu erhalten, andererseits die Tendenz solcher Kristalle, bei schon sehr geringen Störungen in den polykristallinen Zustand irreversibel überzugehen.

Ist die vertretene Auffassung vom Ursprung und der Art einer Periodizität höherer Ordnung im Einklang mit der Wirklichkeit, so ist der direkte Existenzbeweis wohl sehr schwer zu erbringen. Die Genauigkeit ist in den meisten Fällen wohl nicht für ein Interferenzphänomen ausreichend und die Periode liegt an der Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens. Der Verf. beabsichtigt deshalb in einer beginnenden Serie von Veröffentlichungen bereits vorliegenden experimentellen Materials eine Reihe von solchen Gruppenphänomenen in extenso zu behandeln, die im Rahmen dieser Arbeit nur gestreift werden konnten. — Von den zahlreichen Kriterien, welche die Gruppenthypothese von der Zwicky-

1) S. auch Diskussionsbemerkung des Verf. zu Buckleys Arbeit.

schen Theorie der Sekundärstruktur unterscheiden — z. B. kein Stabilitätszuwachs des Kristalls durch periodische Unterteilung, nicht interferenzfähige Periodizität, Temperaturunabhängigkeit des Gruppenparameters im festen Kristall usw. —, ist die letztgenannte dem Experiment am leichtesten zugänglich; es ist nämlich zu erwarten, daß in den erwähnten Experimenten die Werte der kritischen Größe sowohl wie der kritischen Konzentrationen von der Temperatur unabhängig sind. Versuche dieser Art sind begonnen.

Immerhin scheint es aber bereits jetzt möglich, mit der verhältnismäßig einfachen Annahme der Gruppentheorie einen großen Komplex von Eigenschaften des kristallinen Zustandes von Metallen zu deuten, dessen Erklärung im Sinne eines Kristallkontinuums eine wesentlich größere Summe von hypothetischen Annahmen erforderlich machen würde.

Pasadena, Dezember 1933.

Eingegangen den 23. Januar 1934.

Die mechanischen Festigkeitseigenschaften und die Realstruktur der Kristalle.

Von

E. Orowan, zur Zeit in Budapest.

Die Reißausbreitungstheorie gibt eine befriedigende Darstellung der mechanischen Festigkeitseigenschaften; insbesondere beseitigt eine kürzlich vom Verf. vorgenommene Erweiterung der Griffithschen Theorie die Schwierigkeiten, die bei der Anwendung der Griffithschen Formel auf plastische Kristalle auftraten, so daß von dieser Seite aus kein Grund vorhanden ist, auf eine allgemeine Realstruktur der Kristalle zu folgern.

Man kann zeigen, daß alle Bruchhypothesen, die nicht auf dem Boden der Reißausbreitungstheorie stehen (wie z. B. die Blockstruktur- und Sekundärstrukturhypothesen), mit der Erfahrung nicht vereinbar sind. Ebenso haben sich diejenigen Aussagen der Lockerstrukturhypothese, die über die Griffithsche Theorie hinausgehen, in den der Erfahrung bisher zugänglichen Fällen als nicht zutreffend erwiesen.

1. Unempfindliche und empfindliche Kristalleigenschaften.

In der klassischen Theorie der Kristallgitter nimmt man an, daß die Atome (wenigstens bei Abwesenheit der Wärmebewegung) ein streng regelmäßiges Gitter bilden. Mit Rücksicht auf seine endliche Entstehungsgeschwindigkeit und auf die Möglichkeit äußerer Beschädigungen, die der Kristall (mikroskopisch betrachtet) selbst bei vorsichtigster Behandlung erleiden kann, ist es höchst unwahrscheinlich, daß es in der Wirklichkeit einen solchen mikroskopisch fehlerfreien Kristall von makroskopischen Dimensionen gibt. Doch kommt es bei den Eigenschaften, die die klassische Gittertheorie behandelt, auf winzige Fehler nicht an, da sie durch den mittleren Beitrag aller Gitterbestandteile gegeben sind. Dieser mittlere Beitrag wird durch geringfügige Verunreinigungen, störende Einflüsse bei der Entstehung, kleine mechanische Verformungen u. ä. nicht wesentlich geändert; man bezeichnet deshalb die in der klassischen Gittertheorie behandelten Eigenschaften auch als unempfindliche Kristalleigenschaften. Solche sind z. B. die Dichte, der Elastizitätsmodul, die spezifische Wärme, das optische Brechungsvermögen usw.

Demgegenüber gibt es Eigenschaften, bei denen selbst kleinste Fehler ausschlaggebend sein können; diese hängen also wesentlich von kleinen Verunreinigungen, mechanischen Einflüssen und von den Entstehungsbedingungen ab. Solche typische empfindliche Eigen-

schaften sind vor allem die Reiß- und Schubfestigkeit und die elektrische Durchschlagsfestigkeit, also die Festigkeitseigenschaften. Wir wollen uns hier vorwiegend mit den beiden ersten, den mechanischen Festigkeitseigenschaften beschäftigen, die für die in Frage stehenden Probleme eine zentrale Rolle spielen.

Man kann leicht einsehen, daß es unter Annahme eines mathematisch regelmäßigen Gitters nicht möglich ist, die Festigkeitseigenschaften auch nur qualitativ zu beschreiben. Wir machen folgenden Gedankenversuch. Wir üben auf einen ideal störungsfreien Kristall einen Zug aus und lassen die Dehnung immer größer werden. Die Spannung wächst anfänglich mit der Dehnung, erreicht ein Maximum (die »theoretische Reißfestigkeit«) und nimmt dann wieder ab, um mit unbegrenzt wachsender Dehnung asymptotisch gegen Null zu gehen. Da wegen der vorausgesetzten völligen Regelmäßigkeit des Gitters alle entsprechenden Gitterabstände stets gleich bleiben, kann ein Zerreißen üblicher Art gar nicht zustandekommen; der Kristall wird mit zunehmender Dehnung zu einer unendlich langen Reihe von Netzebenen auseinandergezogen. — In der Wirklichkeit kann dieser Vorgang natürlich nie zustandekommen, da das Gleichgewicht nach Überschreitung des Spannungsmaximums labil wird; jede noch so kleine Unregelmäßigkeit (z. B. infolge der Wärmebewegung) genügt, damit das Spannungsmaximum an einer Stelle etwas früher als anderswo erreicht wird; dann tritt hier ein rasches Zunehmen der Dehnung ein, während die anderen Stellen in ihrem spannungslosen Gleichgewichtszustand zurückklappen und der Stab zerreißt.

Ähnlich sind die Verhältnisse bei der plastischen Deformation durch Gleitung. Wären alle der Gleitebene parallelen Gitterebenen streng gleichberechtigt, so müßten sie sich beim Einsetzen der Gleitung alle mindestens um eine Gitterteilung gegeneinander verschieben; es könnte also keine Gleitpaketbildung entstehen und es müßte eine kleinstmögliche Dehnung geben von der Größenordnung von 50 %. — Genau so könnte in einem streng regelmäßigen Gitter kein elektrischer Durchbruch mit dem üblichen Funkenkanal zustandekommen.

Wie verhalten sich nun in dieser Beziehung amorphe Körper? Die dem Idealgitter entsprechende Schematisierung des amorphen Körpers ist die Vorstellung eines ideal unregelmäßigen Atom- oder Molekülhaufens. Während die plastische Deformation hier nach einem anderen Mechanismus erfolgt, ist es klar, daß wir die Schlußweise, die wir beim Zerreißen und beim elektrischen Durchbruch des Kristalls angewendet haben, ohne weiteres übertragen können. Daraus folgt: Zerreißen,

elektrischer Durchbruch und (bei Kristallen) plastisches Gleiten sind Vorgänge, die die schwächsten Stellen des Materials ergreifen; man kann sie nicht darstellen, wenn man eine Schematisierung verwendet, die alle Stellen als gleich stark annimmt.

Diese selbstverständliche Tatsache muß betont werden, weil man manchmal auf die Behauptung trifft, daß die »Gleitebenenbildung« (richtiger Gleitpaketbildung) auf eine »Realstruktur« des Kristalls hinweist; das würde nur gelten, wenn man den Ausdruck »Realstruktur« auch auf ganz zufällige Fehler anwendet, wie sie bei amorphen Körpern ebenfalls vorhanden sind.

2. Die theoretische Festigkeit.

Die charakteristischen mechanischen Festigkeitseigenschaften sind die Reißfestigkeit und die Schubfestigkeit; erstere ist die Normalspannung, die nötig ist, um Trennung durch Zerreißen herbeizuführen; letztere gibt es nur bei Kristallen, sie ist die Schubspannung, die in einer bestimmten Richtung in einer kristallographisch bestimmten Ebene wirken muß, damit merkliche bleibende Deformation durch Abgleitung eintritt.

Die an diese Größen anknüpfenden Probleme entstehen nun dadurch, daß man sowohl die Reißfestigkeit, als auch die Schubfestigkeit theoretisch in einfacher Weise berechnen bzw. abschätzen kann und daß die so erhaltenen »theoretischen Festigkeiten« größenordnungsmäßig (meist um 2—3 Zehnerpotenzen) höher sind als die wirklich beobachtete »technische Festigkeit«. Dieselbe Diskrepanz ist auch bei der elektrischen Durchschlagsfestigkeit vorhanden.

Die Größenordnung der Reißfestigkeit kann man z. B. berechnen, indem man von der spezifischen Oberflächenenergie ausgeht; diese ist definitionsgemäß die Arbeit, die man je cm^2 neu entstehender Oberfläche mindestens aufwenden muß, um einen Körper in Teile zu zerlegen. Sie kann bei einfacheren Kristallen gittertheoretisch berechnet werden; bei amorphen glasartigen Stoffen kann man sie angenähert bestimmen, indem man ihre Oberflächenspannung bei verschiedenen Temperaturen oberhalb des Erweichungspunktes mißt und auf Zimmertemperatur extrapoliert.

Die beim Zerreißen zu leistende Arbeit ist nun das Wegintegral der zwischen den Bruchstücken im Laufe des Zerreißens wirkenden Kraft; da es auf einen Faktor von der Größenordnung 1 nicht ankommt, kann man hier einfachheitshalber annehmen, daß diese Kraft (bzw. wenn man sie auf 1 cm^2 des Bruchquerschnittes bezieht, die Spannung) der Dehnung proportional bleibt und beim Zerreißen plötzlich Null wird. Ist der ursprüngliche Abstand zweier gegenüberliegenden Atome an der Bruchfläche a und der Zuwachs dieses Abstandes im Laufe des Zerreißvorganges x , so beträgt die Dehnung x/a und die Spannung σ wird nach dem Hooke'schen Gesetz gegeben durch

$$\sigma = E \cdot \frac{x}{a}. \quad (E = \text{Elastizitätsmodul}) \quad (1)$$

Ist nun σ_{th} die (theoretische) Reißfestigkeit, so wird beim Zerreißen je cm^2 des Bruchquerschnittes die Arbeit

$$\int_0^{\sigma_{th}} \sigma \cdot dx = \frac{E}{2a} \cdot x_{\max}^2 \quad (2)$$

geleistet; die entsprechende Bruchfläche ist 2 cm^2 , so daß, wenn man die Oberflächenenergie mit a bezeichnet, die Beziehung besteht

$$2a = \frac{E}{2a} \cdot x_{\max}^2$$

oder wegen (1)

$$2a = \frac{a}{2E} \cdot \sigma_{th}^2 \quad (3)$$

Hieraus ergibt sich ein angenäherter Wert der theoretischen Reißfestigkeit. Dieser Wert ist nun, wie gesagt, etwa 100 bis 1000mal größer als die technische Reißfestigkeit, und zwar sowohl bei amorphen Körpern als auch bei Kristallen. Da die Abschätzung vollkommen sicher erscheint, so muß irgendein Teil des der Ableitung zugrunde liegenden Bildes vom Bruchvorgang der Wirklichkeit nicht entsprechen.

3. Die Rißausbreitungstheorie der technischen Festigkeit.

Fragen wir nach der Ursache der erwähnten Diskrepanz, so müssen wir vor allem berücksichtigen, daß bei der Berechnung der theoretischen Reißfestigkeit eine Annahme gemacht worden ist, die für diesen Zweck ebenso unzulässig ist, wie die Annahme eines idealen Gitters für die Darstellung des Zerreißvorganges (§ 1). Dort haben wir in unerlaubter Weise angenommen, daß alle Querschnitte des Stabes völlig gleichberechtigt sind, woraus dann die Unmöglichkeit des üblichen Zerreißen folgte. Bei der Berechnung der theoretischen Reißfestigkeit machten wir dagegen die stillschweigende Annahme, daß jede Stelle des Bruchquerschnittes gleichberechtigt ist und daß demzufolge der Bruch genau gleichzeitig im ganzen Querschnitt erfolgt. In Wirklichkeit wird der Bruchvorgang stets an einer (irgendwie geschwächten) Stelle des Querschnitts einsetzen und sich von hier aus ausbreiten. Für den Zerreißvorgang ist es nun von grundlegender Bedeutung, daß, nachdem bereits ein Riß vorhanden ist, zu seiner Ausdehnung auf den ganzen Querschnitt nur noch eine (mittlere) Spannung erforderlich ist, die (u. U. um Größenordnungen) kleiner ist als die theoretische Reißfestigkeit. Es gibt zwei ganz verschiedene Wege, auf denen ein Riß einen (verglichen mit der theoretischen Festigkeit) frühzeitigen Bruch herbeiführen kann. Der erste dieser Mechanismen beruht auf der Kerbwirkung des Risses; der zweite, der nur bei plastischen Kristallen

möglich, hier aber meist ausschlaggebend ist, wird gegeben durch die Eigenschaft des plastischen Gleitens, eine Inhomogenität des Spannungszustandes herbeizuführen.

A. Rißausbreitung durch Kerbwirkung.

Der erste Versuch zur Erklärung des Diskrepanz zwischen theoretischer und technischer Festigkeit stammt von Griffith¹⁾, der damit die Theorie der mechanischen Festigkeitseigenschaften begründete.

Ist in dem Körper eine materielle Inhomogenität (z. B. ein zur Spannungsrichtung nicht paralleler Riß) vorhanden, so erzeugt sie in ihrer Nachbarschaft eine Inhomogenität des Spannungszustandes; die Spannungstrajektorien werden im Kerbgrund des Risses zusammengedrängt und die Spannung kann hier ihren Mittelwert um Größenordnungen übertreffen. Erreicht sie den Wert der theoretischen Festigkeit, so erfolgt Weiterreißen des Risses; da die »Kerbwirkung« mit wachsender Rißlänge stets zunimmt, breitet sich der Riß bis zum vollständigen Bruch aus. Wird also die technische Festigkeit durch die Kerbwirkung von Inhomogenitäten bestimmt, so ist sie gleich derjenigen durchschnittlichen Spannung, die in der Nähe des gefährlichsten Risses die theoretische Festigkeit hervorruft.

Die von Griffith gegebene quantitative Durchführung der Kerbwirkungstheorie fußt auf Rechnungen, die Inglis²⁾ über die Kerbwirkung eines ganz speziell gestalteten, elastizitätstheoretisch nicht zu schwer zu behandelnden Risses angestellt hat. Inglis schematisierte den Riß als elliptisches Loch in einer Platte; die große Achse (von der Länge $2c$) steht senkrecht auf der Zugrichtung; die Spannung σ_k im Kerbgrund ergab sich zu

$$\sigma_k = \sigma \cdot 2 \sqrt{\frac{c}{\varrho}}. \quad (4)$$

Hierin ist σ die Spannung, die bei Abwesenheit des Loches wirken würde und ϱ der Krümmungsradius des spitzen Scheitels.

Die Formel von Inglis liefert noch keinen unmittelbaren Aufschluß über die uns interessierende Frage, da sie scheinbar jede beliebige Spannungserhöhung $\frac{\sigma_k}{\sigma}$ ergeben kann, wenn nur ϱ klein genug ist. In der Wirklichkeit hat aber ϱ eine untere Grenze in der atomaren Rauigkeit des Stoffes; der mittlere Atomabstand a ist offenbar eine angenäherte

1) Griffith, A. A., Trans. Roy. Soc. London (A) **221** (1920) 180; II. Int. Congr. for Appl. Mechanics, Delft 1924, S. 55.

2) Inglis, C. E., Trans. Inst. Naval Architects London **55** [4] (1913) 219.

untere Grenze für σ . Die größtmögliche relative Spannungserhöhung durch einen Riß von der Länge $2c$ (Oberflächenrisse von der Tiefe c wirken nach Inglis ebenso) ist also

$$\frac{\sigma_k}{\sigma} = 2 \sqrt{\frac{c}{a}}. \quad (4a)$$

Erreicht nun σ_k die theoretische Festigkeit σ_{th} , so reißt das Material im Kerbgrund ein und es erfolgt Bruch, da mit wachsender Rißlänge die Kerbspannung immer größer wird. Die technische Festigkeit σ_s eines Stoffes, dessen theoretische Festigkeit σ_{th} ist und in dem innere oder Oberflächenrisse von der Länge $2c$ bzw. c vorhanden sind, beträgt also

$$\sigma_s = \sigma_{th} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a}{c}}. \quad (5)$$

Zu einem dieser Formel äquivalenten Resultat kam zuerst Griffith¹⁾; er hat, ohne atomistische Betrachtungen zu Hilfe zu ziehen, einen Ausdruck abgeleitet, der (bis auf einen Faktor 0,8) entsteht, wenn man $a \cdot \sigma_{th}^2$ aus (3) und (5) eliminiert. Er lautet

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{2\alpha E}{\pi c}}. \quad (6)$$

Wäre die Länge der gefährlichsten Risse bekannt, so könnte man die technische Reißfestigkeit aus (5) oder (6) bestimmen. Es ist aber bisher nicht gelungen, diese Größe unabhängig von den Formeln (5) und (6) zu gewinnen (etwa durch direkte Beobachtung) und so zu einer vollständigen Theorie der technischen Festigkeit zu kommen. Man kann nur soweit gehen, daß man umgekehrt auf Grund der Formel (6) diejenige »Griffithsche Rißlänge« berechnet, die vorhanden sein müßte, damit die beobachtete technische Festigkeit entstehen kann. So erhielt Griffith für die Größe $2c$ bei Glas und Quarzglas etwa $1-2 \mu$. Gleichzeitig konnte er zeigen, daß die Reißfestigkeit von Glasstäben, die unter Einhaltung gewisser Bedingungen frisch hergestellt wurden und von denen man besondere Reißfreiheit annehmen konnte, die normale technische Festigkeit von Glas bis ums Zwanzigfache übertrifft; doch genügt einfache Berührung mit den Fingern, um die Festigkeit augenblicklich bis zum normalen Betrag zu vermindern. Ähnliche Überschreitungen der normalen technischen Festigkeit konnten an Quarzglas¹⁾, Steinsalz²⁾, Glimmer³⁾ usw. nachgewiesen werden. Berücksichtigt man weitere

1) Griffith, A. A., a. a. O.

2) Joffé, A., Kirpitschewa, M. W., und Lewitzky, M. A., Z. Physik **22** (1924) 286; Ewald, W., und Polanyi, M., Z. Physik **28** (1924) 29; Schmid, E., und Vaupel, O., Z. Physik **56** (1929) 308; vgl. ferner Fußnote 2, S. 340.

3) Orowan, E., Z. Physik **82** (1933) 235.

Versuchsergebnisse, insbesondere die Untersuchungen, die Griffith (a. a. O.) zur experimentellen Verifizierung seiner Formel durchgeführt hat, so kann man sagen, daß die Kerbwirkungsauffassung die Diskrepanz zwischen theoretischer und technischer Festigkeit bei spröden (amorphen und kristallinen) Körpern in befriedigender Weise erklärt. Es bleibt nur noch die Frage übrig, wie die manchmal überraschend genaue Reproduzierbarkeit der Reißfestigkeit (u. U. bis auf 1—3%) zu deuten wäre. Obwohl dieses Problem noch nicht hinreichend geklärt ist, konnte experimentell gezeigt werden, daß es keine Schwierigkeit für die Griffithsche Theorie darstellt, da ganz zufällige (durch Schleifen der Ränder erzeugte) Risse an Glimmerlamellen sehr wohl zu einer außerordentlich guten Reproduzierbarkeit der Festigkeit Anlaß geben können, und zwar insbesondere dann, wenn ihre Anzahl sehr groß ist¹). Die Verhältnisse sind also ähnlich wie bei Phasenumwandlungen; eine genaue Reproduzierbarkeit des Siedepunktes ist z. B. dann zu erhalten, wenn für das Vorhandensein hinreichender Störstellen (Stroh, Siedesteine), die als Keime für die Entstehung von Gasbläschen wirken, gesorgt wird.

B. Rißausbreitung durch plastische Gleitvorgänge.

Bei plastischen Kristallen (z. B. Steinsalz, Metalle) führt die Griffithsche Formel zu einer charakteristischen Schwierigkeit. Sie verlangt zur Erklärung der Diskrepanz zwischen theoretischer und technischer Festigkeit Reißlängen, die in die Größenordnung eines Millimeters, ja eines Zentimeters kommen. Nun läßt sich einsehen, daß die Griffithsche Formel eine obere Grenze für die Kerbwirkung eines Risses von bestimmter Länge angibt; sie kann also an den abnorm großen Reißlängen nicht schuld sein. Andererseits kann man auch zeigen, daß die Diskrepanz wesentlich damit zusammenhängt, daß der Bruch im Sinne der Griffithschen Vorstellungen als Rißausbreitungsvorgang aufzufassen ist (vgl. Abschn. 7). (Aus diesem Grunde sind die Block- und Sekundärstrukturhypothesen, die in der Diskrepanz die Folge einer allgemeinen Überstruktur der Kristalle erblicken wollten, als gescheitert zu betrachten.) Dieser Tatbestand zeigt, daß in plastischen Kristallen der Mechanismus der Rißausbreitung vom Griffithschen Kerbwirkungsmechanismus verschieden sein muß.

Konkrete Vorstellungen über den Rißausbreitungsvorgang in plastischen Kristallen konnten erst kürzlich erhalten werden²). Es hat

1) Orowan, E., Z. Physik, 82 (1933) 251.

2) Orowan, E., Z. Physik, im Erscheinen. Vgl. ferner die Kongreßakten der Internat. Conference on Physics, London 1934 (im Erscheinen).

sich gezeigt, daß die Berücksichtigung plastischer Gleitvorgänge einen von der Kerbwirkung ganz unabhängigen zweiten Rißausbreitungsmechanismus liefert. Nehmen wir an, ein Gleitvorgang habe bereits den größten Teil einer bestimmten Gleitebene (bzw. Gleitzone) ergriffen. Dann wird dieser Teil und die angrenzenden Gebiete stark entlastet, der von der Gleitung noch nicht berührte Querschnitt des Kristalls dagegen überlastet. Befindet sich nun in dem überlasteten Gebiet ein Riß, so kann man eine quantitative Bedingung dafür ableiten, daß die Überlastung statt zu einer Ausdehnung des Gleitvorganges auf den restlichen Teil der Gleitebene, zu einem Weiterreißen des Risses führt. Die so erhaltene Bruchbedingung zeigt, daß unwahrscheinlich große Rißlängen bei diesem Ausbreitungsmechanismus nicht angenommen werden müssen; für Steinsalz ergibt sich z. B. statt der Griffithschen Rißlänge von 0,5—1,0 mm eine solche von etwa 1 Mikron.

Bei Berücksichtigung des plastischen Rißausbreitungsmechanismus kann man also die mit der Griffithschen Formel verknüpften Schwierigkeiten vermeiden, ohne auf die Rißausbreitungsvorstellung verzichten zu müssen. Das ist insbesondere auch deshalb erfreulich, weil die Rißausbreitungsvorstellung eine plausible, oft mehr als qualitative, Erklärung zahlreicher Erscheinungen (z. B. der erhöhten Festigkeit dünner Fäden und polykristalliner Haufwerke, der Reißverfestigung, des Einflusses umgebender Gase und Flüssigkeiten) geliefert hat¹⁾, selbst bei solchen Kristallen, an denen die erwähnte mit der Griffithschen Formel verknüpfte Schwierigkeit auftritt. Berücksichtigt man noch, daß das Auftreten von Querrissen bei Gleitvorgängen schon wiederholt beobachtet worden ist²⁾, so kann man sagen, daß die Griffithsche Theorie unter Hinzunahme des plastischen Rißausbreitungsmechanismus — kurz, die allgemeine Rißausbreitungstheorie — eine zwanglose und befriedigende Darstellung der vorliegenden Tatsachen der Reißfestigkeit bietet.

Es soll noch erwähnt werden, daß neuere Ergebnisse³⁾ auch für die Plastizität von Kristallen zu Anschauungen geführt haben, die sich an die Rißausbreitungstheorie der Reißfestigkeit engstens anschließen.

1) Orowan, E., Z. Physik 86 (1933) 195.

2) Boas, W. und Schmid, E., Z. Physik 61 (1930) 767, Fig. 10; Theile, W., Z. Physik 75 (1932) 763, Fig. 8.

3) Taylor, G. I., Proc. Roy. Soc. (A) 145 (1934) 362, 388; Orowan, E., Z. Physik 89 (1934), 605, 614, 634.

4. Beobachtete Realstrukturen; Mosaikstruktur, Verzweigungsstruktur, gedrillte und lamellierte Kristalle.

Wir stellen jetzt die Frage, welchen Einfluß die unabhängig von der Reißausbreitungstheorie gefundenen typischen Abweichungen vom Idealgitter auf die technischen Festigkeiten haben können? Wir fragen insbesondere, ob es unter diesen Abweichungen irgendwelche gibt, die als Griffithsche Risse wirkend, an der Herabsetzung der theoretischen Festigkeit beteiligt sein können?

Die älteste dieser erfahrungsmäßigen »Realstrukturen« oder »Überstrukturen« ist die bekannte »Mosaikstruktur«, die von Darwin¹⁾ angenommen wurde, um die beobachteten Intensitätsverhältnisse der Röntgeninterferenzen zu erklären. Ein Kristall hat eine Mosaikstruktur, heißt, daß das Gitter an verschiedenen Stellen etwas verschiedene Orientierungen hat. Näheres über die Art und Weise, wie diese verschieden orientierten Gitterbereiche miteinander zusammenhängen, kann man aus den Röntgeninterferenzen nicht entnehmen.

Neuerdings ist es Buerger²⁾ gelungen, eine augenscheinlich weit verbreitete Art optisch beobachtbarer Mosaikstruktur zu entdecken. Sie besteht darin, daß der anfänglich einheitliche Kristall während seines Wachstums sich in mehrere Zweige teilt, deren Orientierung immer mehr von derjenigen des Kernes abweicht. Die einzelnen Zweige stoßen seitlich so aneinander wie die Kristallite eines Vielkristalls; an ihren Wurzeln gehen sie aber stetig in den Kern und damit ineinander über. Buerger erblickt in dieser »Verzweigungsstruktur« (lineage structure) eine recht allgemeine selbständige Eigenschaft der Kristalle. Wir haben aber den Eindruck, daß es sich hier um eine Folge der bei Kristallen sehr weit verbreiteten Tendenz handelt, während des Wachstums die Orientierung mehr oder weniger stetig fortwährend zu ändern. Diese Tendenz wurde von Hoyem und Tyndall³⁾ an Zinkkristallen, die durch Ziehen aus der Schmelze erzeugt wurden, eingehend untersucht; eine verwandte Erscheinung bilden die sog. gedrillten Kristalle, über die Bernauer⁴⁾ ein sehr interessantes, von physikalischer Seite noch zu wenig beachtetes Beobachtungsmaterial gesammelt hat.

Wie diese Gitterdrehung während des Wachstums zustande kommt, ist noch nicht bekannt; sie sollte aus der Art und Weise folgen, wie die Flächenkeime sich anlagern und auswachsen, bzw. wie dieser Vorgang

1) Darwin, C. G., *Philos. Mag.* 27 (1914) 315.

2) Buerger, M. I., *Z. Kristallogr.* 89 (1934) 195.

3) Hoyem, A. G., und Tyndall, E. P. T., *Physic. Rev.* 33 (1929) 81.

4) Bernauer, F., »Gedrillte« Kristalle. Berlin 1929: Gebr. Borntraeger.

durch Unsymmetrien der Temperatur- und Konzentrationsverteilung sowie durch Verunreinigungen gestört wird.

Alle diese Orientierungsschwankungen innerhalb des Kristalls können sein Festigkeitsverhalten nur im Sinne einer Annäherung an die beim Vielkristall herrschenden Verhältnisse beeinflussen. Der Vielkristall hat nun erhöhte Schubfestigkeit, da die Translation der Kristallite durch ihre Nachbarn gehemmt ist; er hat ferner eine erhöhte Reißfestigkeit, da der in einem Kristalliten entstandene Riß nur bei hinreichend hoher äußerer Spannung in den anders orientierten Nachbarkristalliten eindringen kann¹⁾. Eine Mosaikstruktur beliebiger Art (Verzweigungsstruktur, Verdrillungsstruktur) kann also nur eine (im allgemeinen wohl kleine) Erhöhung der technischen Festigkeiten und Steigerung der Verfestigungsfähigkeit zur Folge haben. Die Annahme, es könnte an der Grenzfläche zwischen zwei Buergerischen Zweigen ein leichteres Zerreißen erfolgen, ist unwahrscheinlich, da der Bruch eines vielkristallinen Materials im allgemeinen intrakristallin, nicht aber interkristallin erfolgt.

Eine weitere Art beobachteter Überstruktur besteht darin, daß der Kristall aus abwechselnd verzwilligten Lamellen aufgebaut ist (z. B. Kaliumchlorat²⁾, Leuzit³⁾). Diese Überstruktur ist aber offenbar zu spezieller Natur, als daß man sie mit allgemeinen Festigkeitseigenschaften in Zusammenhang bringen könnte.

Man kann also sagen, daß die erfahrungsmäßig bekannten Realstrukturen bei dem Zustandekommen der technischen Festigkeit nur eine sekundäre Rolle spielen können; insbesondere können sie nicht für die Diskrepanz zwischen theoretischer und technischer Festigkeit verantwortlich gemacht werden.

5. Hypothetische Realstrukturen.

Die Rißausbreitungstheorie wirft die Frage auf, wie denn die Risse, von denen der Bruchvorgang ausgeht, entstehen, wie sie beschaffen sind und wo sie liegen: im Inneren oder auf der Oberfläche? Untersuchungen in dieser Richtung wurden an Kristallen zuerst von Joffé und seinen Schülern⁴⁾⁵⁾ in Angriff genommen; sie konnten aber ihr Ziel

1) Orowan, E., Z. Physik 86 (1933) 195.

2) Buckley, H. E., Z. Kristallogr. 82 (1932) 31.

3) Baier, E., Z. Kristallogr. 73 (1930) 465.

4) Siehe Fußnote 2, S. 332.

5) Joffé, A., und Lewitzky, M., Z. Physik 31 (1925) 576; Lewitzky, M., Z. Physik 35 (1926) 850.

nicht ganz erreichen, da das Verhalten des gewählten Materials (Steinsalz) wegen der Verflechtung mit Plastizitätserscheinungen viel zu verwickelt ist. Erst neuerdings konnte die Entstehungs- und Wirkungsweise Griffithscher Risse wenigstens an einem, besonders geeigneten Kristall (Glimmer) weitgehend geklärt werden¹⁾ (vgl. weiter unten).

Statt die physikalische Natur der Griffithschen Risse an Hand geeignet gewählter Beispiele erfahrungsmäßig zu erforschen, verfolgte ein großer Teil der Arbeiten im letzten Jahrzehnt eine ganz andere Zielsetzung. Während, wie Griffith es in seinem bereits erwähnten Versuch zeigte, die Risse beim Glas nicht (zumindest nicht ganz) spontan, sondern durch äußere Einwirkungen (Berühren, Reiben) entstehen, wurde in einem Teil der jetzt zu betrachtenden Arbeiten die Behauptung aufgestellt, daß die den Bruch herbeiführenden Risse bei Kristallen nicht zufälliger Natur sind, sondern eine allgemeine konstitutionelle Eigenschaft darstellen. Einige Hypothesen (die Blockstruktur- und Sekundärstrukturhypothesen) sind dann in dieser Richtung noch weiter gegangen; sie verzichteten auf die Heranziehung der Wirkung der Inhomogenitäten und versuchten, die technischen Festigkeiten durch bestimmte, ad hoc geschaffene Annahmen über die Realstruktur der Kristalle zu erklären.

Bevor wir zur Besprechung dieser Hypothesen übergehen, wollen wir auf Grund der Ergebnisse der Paragraphen 4. und 5. feststellen, daß

1. die Rißausbreitungstheorie einer solchen Ergänzung nicht bedarf;
2. daß die erfahrungsmäßig bekannten Realstrukturen die von den hypothetischen Realstrukturen verlangten Eigenschaften nicht besitzen.

Die im folgenden zu behandelnden Realstrukturhypothesen werden also weder von theoretischen Notwendigkeiten, noch von Erfahrungstatsachen verlangt.

6. Die Lockerstrukturhypothese.

Unter »Lockerstrukturhypothese« versteht man eine Auffassungsweise, die in unmittelbarem Anschluß²⁾ an die Griffithsche Theorie von A. Smekal entwickelt worden ist. Es ist schwer, diese Auffassung einheitlich zu charakterisieren, da sie in ihren verschiedenen Darstellungen

1) Orowan, E., Z. Physik 82 (1933) 235.

2) Smekal, A., Naturwiss. 10 (1922) 799.

großen Schwankungen unterworfen ist; manchmal könnte man, wenn man den Ausdruck »Lockerstelle« durch »Griffithscher Riß« ersetzt, kaum einen Unterschied gegen die Griffithsche Theorie bemerken; dann geht sie wiederum in die Blockstrukturhypothese über¹⁾; am authentischsten sind wohl jene Darstellungen, die eine Mittelstellung einnehmen²⁾). Wir werden die in ihren Folgen sehr charakteristische Blockstrukturhypothese weiter unten behandeln und wollen hier die Lockerstrukturhypothese in ihrer Beziehung zu den Festigkeitseigenschaften durch folgende Aussage kennzeichnen:

Das Gitter der Realkristalle ist von Fehlerstellen (»Lockerstellen«) durchsetzt, die eine (etwa durch Wachstumserscheinungen) bedingte konstitutionelle Eigenschaft der Kristalle darstellen; als Griffithsche Risse wirkend, sind sie für die Herabsetzung der theoretischen zur technischen Festigkeit verantwortlich.

Nach dieser im ersten Augenblick so allgemein klingenden Behauptung kommt eigentlichen³⁾ Oberflächenrissen bei der Entstehung der technischen Festigkeit keine Rolle zu; wenn sie vorhanden sind, so soll die technische Festigkeit nicht ihren »wirklichen« Wert haben, sondern einen »infolge von Fehlern« herabgesetzten⁴⁾. Zwischen der Griffithschen Theorie in ihrer aus den Versuchen an Gläsern entstandenen Form und der Smekalschen Lockerstrukturhypothese ist der sehr wesentliche Unterschied also der, daß, während Glas seine technische Reißfestigkeit gerade Rissen verdankt, die durch äußere Einwirkungen entstanden sind, die Lockerstrukturhypothese solche Risse als »Versuchsfehler« ausschließt und annimmt, die »wirkliche« technische Festigkeit entstehe durch Lockerstellen, die dem Kristall organisch angehören.

Da es nun offenbar Aufgabe der Einzelforschung ist, von Fall zu Fall experimentell zu entscheiden, ob die die technische Festigkeit erzeugenden Risse eigentliche Oberflächenrisse oder (wofür bisher kein

1) Smekal, A., Wien. Anz. 1925 191; Ann. Physik 83 (1927) 1202.

2) Smekal, A., Die Kohäsion der Festkörper in Auerbach-Hort: Handb. d. physik. u. techn. Mechanik, Bd. 4, 2. Hälfte.

3) Unter eigentlichem Oberflächenriß verstehen wir solche, die durch äußere Einwirkungen (Bearbeitungsvorgang, spontanes Aufplatzen der Oberfläche usw.) entstehen, im Gegensatz zu den uneigentlichen Oberflächenrissen, die an der Oberfläche liegende innere Risse sind. Auch wenn nur uneigentliche Oberflächenrisse vorhanden wären, könnte der Bruch in bevorzugter Weise an der Oberfläche beginnen, da ein Oberflächenriß nach Inglis (Fußnote 2, S. 334) eine annähernd 2mal so hohe Kerbspannung erzeugt, wie ein gleich langer innerer Riß.

4) Vgl. Smekal, A., Z. Physik 83 (1933) 314 (Fußnote).

Anhaltspunkt vorliegt) konstitutionelle Lockerstellen sind, muß man der Lockerstrukturhypothese den Vorwurf machen, daß sie die Notwendigkeit einer erfahrungsmäßigen Entscheidung über die Natur der zum Bruch führenden Risse nicht erkannte und versucht hat, hierüber konkrete Annahmen zu machen, ohne daß die notwendigen theoretischen oder experimentellen Anhaltspunkte vorhanden gewesen wären.

Viel schwerwiegender noch ist die eben angedeutete Tatsache, daß in den wenigen Fällen, die in dieser Beziehung aufgeklärt werden konnten, gerade die entgegengesetzte Möglichkeit realisiert ist, als die Lockerstrukturhypothese dogmatisch angenommen hat. Daß beim Glas nach den Versuchen von Griffith Oberflächenrisse wirksam sind, haben wir wiederholt erwähnt. Dieselbe Tatsache hat beim Porzellan sogar eine hohe technische Bedeutung¹⁾. Überzieht man Porzellan mit einer Glasur; so kommt diese bei der Abkühlung unter Zugspannung oder Druckspannung, je nachdem ihr Ausdehnungskoeffizient größer oder kleiner ist als der vom Porzellan. Im ersten Fall bilden sich Risse in der Glasur, im zweiten nicht. Das rißfrei glasierte Porzellan hat nun eine sehr viel höhere Reißfestigkeit als das unglasierte, und dieses wiederum eine höhere als das rissig glasierte.

Während aber diese Beispiele als amorphe oder quasiamorphe Körper die Lockerstrukturhypothese unmittelbar nicht berühren, ist es wichtig, daß der entsprechende Tatbestand, sogar noch viel klarer, auch für einen Kristall, nämlich Glimmer, nachgewiesen werden konnte²⁾. Verwendet man beim Zerreißversuch Klemmen, die schmaler sind als das Glimmerblatt, so bleiben die Blattränder spannungsfrei; die Reißfestigkeit steigt in diesem Falle etwa auf das Zehnfache der normalen technischen Festigkeit, so daß diese durch Risse an den Blatträndern bedingt sein muß, die durch den Bearbeitungsvorgang entstehen. In der Tat hängt die normale Festigkeit noch davon ab, mit welcher Werkzeugart das Blatt geschnitten wurde.

Man könnte einwenden³⁾, die »wirkliche« Festigkeit des Glimmers sei durch die beim Schneiden entstandenen Randrisse »gefälscht«; die bei Elimination der Randrisse entstehende verzehnfachte Festigkeit könnte mit der durch die konstitutionellen Lockerstellen gegebenen »wirklichen« Festigkeit identisch sein. Abgesehen davon, daß man auf

1) Herrn Dr. E. Albers-Schönberg von der Steatit-Magnesia A.-G., der mich hierauf aufmerksam gemacht hat, möchte ich auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

2) Orowan, E., Z. Physik 82 (1933) 235.

3) Smekal, A., Z. Physik 88 (1933) Fußnote auf Seite 314.

diese Weise alle Messungen an abgedrehten oder gespaltenen Kristallen, also den überwiegenden Teil der Zerreißversuche an Kristallen überhaupt für nichtig erklären müßte, stimmt diese Auffassung aus folgendem Grunde nicht¹⁾. Bei den »randlos« eingespannten Glimmerblättchen bilden sich schon weit unterhalb der Zerreißspannung praktisch gerade laufende sichtbare Oberflächenrisse, die auf der Spannungsrichtung senkrecht stehen; sie verursachen keinen Bruch, da sie durch einen interessanten Vorgang bald in die Hauptspaltebene eingelenkt werden. Endergebnis des Aufreißens ist nur ein Abplatzen der vom Riß durchgesetzten Oberflächenschicht in der Umgebung des Risses. Wegen dieses Abplatzens ist nun der betroffene Querschnitt kleiner geworden; trotzdem trägt er die (inzwischen sogar erhöhte) Last, während der vorherige größere Querschnitt die kleinere Last nicht ohne Einreißen ertragen konnte. Daraus folgt, daß vorher eine Störung (Riß) an der Oberfläche vorhanden war, die jetzt an der durch das Abplatzen neu gebildeten Oberfläche (die etwa 5—50 mm² groß sein kann) nicht vorhanden ist. Die Bildung der sichtbaren Querrisse erfolgt also nicht aus etwaigen Lockerstellen, sondern offenbar aus (sehr seltenen) eigentlichen Oberflächenrissen. Da nun das Zerreißen eintritt, wenn ein angefangener Querri nicht durch Einbiegen in die Hauptspaltebene unschädlich gemacht wird, sondern durchgeht, so kann auch die Reißfestigkeit nicht von Lockerstellen, sondern nur von eigentlichen Griffithschen Oberflächenrissen herrühren. Eine besonders eindringliche Bestätigung dieser Erkenntnis bildet die Tatsache, daß die Streuung der Festigkeitswerte bei randloser Einspannung unvergleichlich größer ist, als beim normalen Zugversuch an Glimmerbndern mit geschliffenem Rand; in der Tat msen Griffithsche Risse an der unberührten frischen Hauptspaltebene viel seltener sein als an der geschliffenen Seitenfläche.

Es ist zu erwähnen, daß auch die technische Festigkeit von Alkalihalogenidkristallen sicher durch Oberflächenrisse bestimmt ist, da nach neueren Ergebnissen²⁾ der Joffé-Effekt, entsprechend der von seinem Entdecker gegebenen Erklärung, auf die Ablösung von Oberflächenrissen zurückzuführen ist. Der Einwand, bei der Ablösung der Oberflächenrisse mte die Reißfestigkeit bis zum theoretischen Wert steigen³⁾, ist nicht richtig, wie man es besonders plastisch am

1) Orowan, E., Z. Physik 82 (1933) 261.

2) Orowan, E., Z. Physik 86 (1933) 208; Wendenburg, K., Z. Physik 88 (1934) 727. — Es ist zu beachten, daß mehrere entscheidende Schlußfolgerungen von Wendenburg mit seinen Versuchsergebnissen im Widerspruch stehen.

3) Smekal, A., Physik. Z. 32 (1931) 187—192.

Beispiel des Glimmers sieht. Jeder Kristall kann verschieden gefährliche Rißsysteme enthalten; beseitigt man das gefährlichste (z. B. Oberflächenrisse), so wird das nächstgefährlichste Rißsystem die technische Festigkeit bestimmen. Als letztes Rißsystem bleibt immer das durch die Wärmebewegung gegebene übrig, so daß die Erreichung der theoretischen Festigkeit streng genommen schon wegen der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes nicht möglich ist.

Wir sehen also, daß die Aussagen der Lockerstrukturhypothese, soweit sie über die Griffithsche Theorie hinausgehen, von der Erfahrung nicht bestätigt werden. Es bleibt noch die Frage, ob es zweckmäßig ist, den Ausdruck »Griffithscher Riß« durch »Lockerstelle« zu ersetzen. Wir möchten diese Frage verneinen, da es Griffithsche Risse gibt, die keine Lockerstellen im üblichen Sinn des Wortes sind (nämlich die eigentlichen Oberflächenrisse), und da es andererseits Lockerstellen gibt, die nicht als Griffithsche Risse wirken. So entsteht an einer Lockerstelle, die die Gestalt eines Loches mit kreisrundem Querschnitt hat, nach der Inglisschen Formel (4) nur eine Spannungserhöhung im Verhältnis 2 : 1. Andere Lockerstellen, wie z. B. die Buergerschen Zweiggrenzflächen, wirken offenbar erhöhend auf die technische Reiß- und Schubfestigkeit.

7. Die Blockstruktur- und Sekundärstrukturhypothesen.

Diese Hypothesen verzichten auf die Heranziehung der Kerbwirkung. Sie nehmen an, der Kristall bestehe aus einzelnen ideal gebauten »Blöcken«, in deren Innerem die theoretische Festigkeit herrscht; zwischen den Blöcken ist aber der Zusammenhalt viel lockerer, er entspricht eben der technischen Reiß- und Schubfestigkeit.

Die Blockstrukturhypothese¹⁾ betrachtet die Blockbildung als Wachstumserscheinung, während die verschiedenen Sekundärstrukturhypothesen²⁾ (die außer dem gemeinsamen Ziel nichts miteinander zu tun haben) theoretisch nachweisen wollten, daß die Blockbildung die Energie des Kristalls gegenüber dem Idealgitter erniedrigt, daß also der Kristall mit Blockstruktur im Gegensatz zum Idealkristall thermodynamisch stabil ist. — Die theoretischen Begründungen der Sekundärstrukturhypothesen haben sich als falsch erwiesen³⁾, so daß wir diese ebenso wie die ursprüngliche Blockstrukturhypothese als nicht weiter

1) Smekal, A., Wien. Anz. 1925, 191; Ann. Physik 83 (1927) 1202.

2) Zwicky, F., Helv. phys. Acta 3 (1930) 269; Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 15 (1929) 253; Physic. Rev. 38 (1931) 1772; Physic. Rev. 40 (1932) 63.

3) Orowan, E., Z. Physik 79 (1932) 573; Helv. phys. Acta 7 (1934) 285; Z. Physik 89 (1934) 774.

begründete Arbeitshypothesen auf ihre Folgen hin zu untersuchen haben.

Eine der am häufigsten genannten Begründungen für diese Hypothesen besteht in der Bemerkung, daß die Schubfestigkeit und meistens auch die Reißfestigkeit mit zunehmender Vollkommenheit und Störungsfreiheit des Kristalls abnimmt. Daraus wird gefolgert, daß die Herabsetzung der theoretischen Festigkeit nicht Fehlern zuzuschreiben ist, sondern die Folge einer Überstruktur sein muß, die in allen Kristallen auftritt. — Die Fehlerhaftigkeit dieser Schlußweise liegt auf der Hand; ein einziger Riß genügt ja, um die Reißfestigkeit bis zum technischen Wert zu vermindern und einige genügen, um bei der Schubfestigkeit ein ähnliches zu bewirken, da die Gleitung selbst weitere Fehlerstellen erzeugt¹⁾; die Extrapolation auf den »vollkommenen Kristall« ist also unstatthaft. Die bei der Verbesserung des Kristalls stattfindende Festigkeitsherabsetzung rührt offenbar von der Verminderung der Störungen vom Mosaiktyp her, die die Festigkeit durch Sperrwirkung erhöhen (vgl. § 5).

Alle Bruchhypothesen, die die Wirkung von Inhomogenitäten vermeiden wollen, — also alle mit Ausnahme der Rißausbreitungstheorie — erlauben eine höchst charakteristische Folgerung. Da der Abstand, innerhalb welchem zwischen zwei Kristallhälften bei ihrem Auseinanderziehen noch eine merkliche Kraft wirkt, auch bei einer Blockstruktur dieselbe Größenordnung haben muß, wie bei einem normalen Gitter, so muß die wirklich beobachtbare Oberflächenenergie (als Reißfestigkeit mal Wirkungssphäre) bei allen Block- und Sekundärstrukturhypothesen im Vergleich zu ihrem theoretischen Wert etwa ebenso verkleinert sein, wie die technische Reißfestigkeit im Vergleich zur theoretischen.

Eine solche Abweichung müßte man nun selbst bei Methoden merken, die nur eine angenäherte Messung der Oberflächenenergie gestatten. In Wirklichkeit stimmen jedoch die gemessenen Oberflächenenergien sehr gut mit den theoretischen Werten überein²⁾. In neuerer Zeit ist es dann Obreimoff³⁾ gelungen, die Oberflächenenergie der Hauptspaltebene von Glimmer genau zu messen, indem er die zum Spalten erforderliche Arbeit bestimmt hat. Die Reißfestigkeit des Glimmers senkrecht zu dieser Fläche

1) Orowan, E., Z. Physik 89 (1934) 605, 614, 634.

2) Auerbach-Hort, Handb. d. physik. u. techn. Mechanik, Bd. 4, 2. Hälfte, Artikel von A. Smekal, S. 30—35.

3) Obreimoff, J. W., Proc. Roy. Soc. London (A) 127 (1930) 290. — Vgl. Orowan, E., Z. Physik 82 (1933) 239 (Fußnote).

wurde noch nie gemessen; wegen der großen Neigung zum Zerblättern dürfte sie ziemlich niedrig sein. Jedenfalls wäre es sehr schwer, einen senkrecht zur Hauptachse orientierten Probestab herzustellen; wahrscheinlich würde er schon während der Bearbeitung zerbrechen. Nach der Blockstruktur- bzw. Sekundärstrukturhypothese müßte man also eine recht niedrige Oberflächenenergie erwarten. Demgegenüber ergibt sich nach der Obreimoffschen Methode der außerordentlich hohe Wert von 4500 erg/cm^2 . Selbst bei dem wegen der sehr guten Spaltbarkeit so günstig aussehenden Fall des Glimmers kann also von einer Block- oder Sekundärstruktur keine Rede sein.

Zusammenfassung.

Das Zerreißen, das plastische Gleiten und der elektrische Durchschlag sind Labilitätserscheinungen, die man unter Annahme eines stets völlig homogenen Gitters prinzipiell nicht beschreiben kann — weder quantitativ, noch qualitativ. Aus ihrer Existenz darf man schon deshalb nicht auf eine konstitutionell bedingte, vom Idealgitter in bestimmter Weise abweichende Realstruktur der Kristalle schließen, weil dieselben Erscheinungen (soweit sie nicht in der Kristallstruktur selbst ihren Ursprung haben, wie das Gleiten) sich bei amorphen Körpern in prinzipiell derselben Weise abspielen.

Die Rißausbreitungstheorie bietet eine ausreichende Grundlage zur Erklärung der mechanischen Festigkeitseigenschaften; alle Hypothesen, die nicht auf ihrem Boden stehen, sind als widerlegt zu betrachten.

Eingegangen den 18. Oktober 1933.

Studien über die Röntgenreflexion an Steinsalz und den Realbau von Steinsalz.

Von

M. Renninger in Stuttgart.

(Mit 8 Textfiguren.)

An verschiedenen Steinsalzexemplaren wird mittels Doppelspektrometer die Reflexionsbreite von (200) und das integrale Reflexionsvermögen für die drei auftretenden Ordnungen der Spaltfläche mit Cu-Strahlung gemessen. An einem nach der Kyropoulos-Methode künstlich gezogenen Exemplar wird eine für Steinsalz bis jetzt unbekannt geringe Halbweite¹⁾ von $7,1''$ gefunden. Das integrale Reflexionsvermögen dieses Kristalls ergab sich für alle drei Ordnungen in guter Übereinstimmung mit dem von der dynamischen Theorie für den Idealkristall geforderten. Noch wesentlich besser wird die Übereinstimmung durch Absorptionsberücksichtigung nach Prins. Die idealen Bereiche (Kristallite) sind von der Größenordnung 1 mm und darunter. Sie sind um Minuten gegenseitig verschwenkt. Jedoch ist das Reflexionsvermögen für jede Stelle des Kristalls dasselbe und damit auch für den ganzen Kristall.

I. Einleitung.

Den Anlaß zu den nachstehenden Untersuchungen gab eine Beobachtung an einem aus dem Schmelzfluß gezüchteten (s. u. S. 354) Steinsalkristall. Dieser Kristall wurde nach der Methode von Ehrenberg und Mark²⁾ durch Divergenzaufnahmen auf seine Güte geprüft: dabei ergab sich, daß die Schärfe der reflektierten Röntgenlinien größer war als die von allen mir erreichbaren Kristallen natürlicher Herkunft. Ihre Halbwertsbreite war nicht größer als die spektrale Halbwertsbreite der verwendeten CuK_{α} -Linie (etwa $0,6 X.E.^3) = 20''$).

Diese Beobachtung schien schwer verträglich zu sein mit dem bisher stets betonten Mosaikcharakter des Steinsalzes und eröffnete die Aussicht, mit künstlichem Steinsalz vielleicht dem andern Grenztyp, dem Idealkristall, nahezu kommen und an ein und demselben Stoff den Übergang vom Ideal- zum Mosaikkristall zu verfolgen.

1) Wir bezeichnen mit »Halbweite« die halbe Breite in halber Höhe (im Anschluß an Siegbahn), mit »Halbwertsbreite« die Gesamtbreite in halber Höhe. Erstere ist für symmetrische, letztere für unsymmetrische Linien mehr angebracht.

2) Ehrenberg, W., und Mark, H., Z. Physik 42 (1927) 807. Die Methode entspricht im wesentlichen den bekannten Seemannschen Lochkamera-Spektrographen.

3) Allison, S. K., Physic. Rev. 44 (1933) 63.

Das geeignete Mittel, um diese Zusammenhänge im Kristall zu untersuchen, ist das quantitative Studium der Reflexionseigenschaften des Kristalls für Röntgenstrahlen mittels des Doppelspektrometers — eine Technik, die in mehreren Arbeiten bereits angewandt worden ist (s. u.). Im folgenden möchte ich den eigenen Untersuchungen einen Bericht über die theoretischen Grundlagen (II) und die bisherigen experimentellen Ergebnisse (III.) vorausschicken.

II. Übersicht über die Theorie.

a) Das Reflexionsvermögen des Mosaikkristalls.

Die Theorie für den Mosaikkristall ist im wesentlichen die rein kinematische, Lauesche Theorie, die allein die durch eine einfallende Welle angeregten Interferenzwellen summiert, ohne ihre Rückwirkung auf jene zu berücksichtigen. Die Voraussetzung für diese Vernachlässigung liegt gerade im Wesen des Mosaikkristalls, nämlich der Aufteilung des Kristalls in kleine, um kleine Winkel gegen die durchschnittliche Orientierungsrichtung verschwenkte, Kristall»blöcke«¹⁾. Wenn diese genügend klein sind, $< 10^{-4}$ — 10^{-5} cm (um 10^3 Netzebenen) für die niederen Ordnungen, verschwindet die Wechselwirkung der Streustrahlung mit der Primärstrahlung innerhalb eines Elementarblocks, die »primäre Extinktion« (die schon bei Blöcken $< 10^{-3}$ — 10^{-4} cm abzunehmen beginnt). Andererseits bildet sowohl diese Kleinheit, als die gegenseitige Verschwenkung der Blöcke je für sich allein hinreichend Ursache für Verbreiterung der Röntgenreflexe, und damit Verringerung der »sekundären Extinktion«, d. h. der gegenseitigen Abschirmungswirkung der Mosaik Elemente. Zur Erklärung des gesamten röntgenmäßigen Befunds für den Mosaikkristall ist die Voraussetzung der Kleinheit der Blöcke unentbehrlich, nicht dagegen die Annahme ihrer gegenseitigen Verschwenkung.

Für den uns im folgenden interessierenden Fall der symmetrischen Bragg-Reflexion an einer ausgedehnten ebenen Kristalloberfläche ist nun nach Darwin²⁾ und Compton³⁾ das »integrale Reflexionsvermögen« \bar{R} des Mosaikkristalls

$$\bar{R} = \int_{-\infty}^{+\infty} R d\vartheta = \left\{ \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\vartheta) \right\} F^2 \cdot \frac{\lambda^2 (1/v)^2}{\sin 2\vartheta} \cdot \frac{1}{2\mu} = \frac{Q}{2\mu}. \quad (1)$$

1) Siehe die unten, S. 355, einzuführenden makroskopischen Baueinheiten, die »Kristallite«.

2) Darwin, C. G., Philos. Mag. 27 (1922) 315 u. 675 und ebenda 43 (1927) 800.

3) Compton, A. H., Physic. Rev. 9 (1917) 29.

Das Glied in der geschweiften Klammer ist das klassische Streuvermögen eines einzelnen Elektrons für unpolarisiertes Licht. F ist die Zahl von Elektronen, die in den Gitterpunkten (Eckpunkten der Einheitszelle) vereinigt gedacht werden müssen, damit $F^2 \times$ der geschweiften Klammer das Streuvermögen der Einheitszelle liefert. Es ist die wirksame Elektronenzahl der Zelle und berücksichtigt die geometrischen Wegunterschiede: zwischen den Atomen (Faktoren S_i), innerhalb der Atome (Atomfaktoren F_i), und durch die Wärmebewegung (Debye-Faktoren e^{-M_i}):

$$F = \sum N_i \cdot S_i \cdot F_i e^{-M_i}. \quad (2)$$

N_i bedeutet die Anzahl von Atomen der Sorte i in der Zelle. $\frac{\lambda^3 (1/v)^2}{\sin 2\theta}$ ist das Maß für das Zusammenwirken der verschiedenen Gitterzellen und heißt gewöhnlich Lorentzfaktor. Darin bedeutet $1/v$ die Zahl von Einheitszellen pro cm^3 . — μ ist der lineare Absorptionskoeffizient des Kristalls. Er bestimmt das streuende Volumen und ist deshalb in der Theorie für den Mosaikkristall eine maßgebende Größe.

b) Die Reflexionsformeln für den Idealkristall.

Für den Idealkristall, d. h. den großen, vollkommen regelmäßig gebauten Kristall gilt die dynamische Theorie nach Darwin¹⁾ und Ewald²⁾, wo gerade die Wechselwirkung zwischen Primärstrahl und den Interferenzstrahlen die maßgebende Rolle spielt.

Die dynamische Theorie errechnet das Reflexionsvermögen R einer unendlichen Kristalloberfläche für eine ebene Welle. Die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens vom Glanzwinkel θ ist in Fig. 1 dargestellt. θ_0 ist der Braggsche Winkel. Die Kurve ist symmetrisch um den für die Brechung korrigierten Braggschen Winkel:

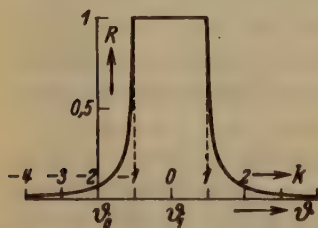


Fig. 1. Dynamische Reflexionskurve (Winkelabhängigkeit des Reflexionsvermögens R für eine ebene Welle).

$$\theta_1 = \theta_0 + \frac{2\delta}{\sin 2\theta_0}, \quad (3)$$

wobei δ die Abweichung des Brechungsindex von 1. In einem Winkelbereich von der Größe:

$$\Delta = \frac{4\delta}{\sin 2\theta_0} \cdot \frac{FP}{Z} \quad (4)$$

1) Darwin, C. G., Philos. Mag. 17 (1914) 315 u. 675.

2) Ewald, P. P., Ann. Physik 54 (1918) 419; Physik. Z. 26 (1925) 29 und 27 (1926) 182.

ist die Reflexion total. F hat wieder die in Formel (2) gegebene Bedeutung. Z ist die gesamte Elektronenzahl pro Einheitszelle und P der Polarisationsfaktor, $= 1$ für \perp , und $= \cos 2\vartheta_0$ für \parallel der Einfallsebene polarisierte Strahlung. Die Breite des Gebiets der Totalreflexion ist also proportional der Streuamplitude der Einheitszelle und die halbe Breite ist kleiner als $\vartheta_1 - \vartheta_0$. Im Idealfall eines reinen Translations-Punkt-Gitters und für senkrecht polarisierte Strahlung würde das Gebiet gerade bis zum Bragg'schen Winkel ϑ_0 reichen. Beiderseits des Totalreflexionsgebiets schließen sich rasch abfallende Randgebiete an.

In der Darwinschen¹⁾ Behandlungsweise hat das Verhältnis der reflektierten Amplitude zur einfallenden in Abhängigkeit von der Einfallsrichtung die Form:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1}{k \pm \sqrt{k^2 - 1}} \equiv \frac{1}{k \pm i\sqrt{1 - k^2}}, \quad (5)$$

hierbei ist:

$$k = \frac{Z}{FP} \left(\frac{\sin 2\vartheta_0 (\vartheta - \vartheta_0)}{2\delta} - 1 \right), \quad (6)$$

damit ist die Einfallsrichtung in der Variablen k so normiert, daß der Nullpunkt von k in der Mitte des Gebiets der Totalreflexion liegt und daß bei $k = \pm 1$ die Grenzen dieses Gebietes sind.

Aus Gleichung (5) ist sofort die durch die Fig. 1 wiedergegebene Form der Reflexionskurve ersichtlich. Für $|k| < 1$ wird $R = \frac{EE}{E_0^2} = 1$, für $|k| > 1$ ist E reell und $R = \frac{E^2}{E_0^2}$. Die Wurzel hat das Vorzeichen von k .

Das integrale Reflexionsvermögen: $\bar{R} = \int_{-\infty}^{+\infty} R d\vartheta$, d. h. der Flächeninhalt unter der ganzen Reflexionskurve (wenn Abszisse im Winkelmaßstab) ist nun $\frac{4}{3}$ von der Fläche unter dem Totalreflexionsbereich²⁾.

1) Im Hinblick auf die nachher einzuführende Absorptionsberücksichtigung nach Prins und Kohler schließen wir uns der Darwinschen Behandlungsweise an. Die bei Ewald etwas andere Gestalt der Randgebiete hat ihre Ursache darin, daß Ewald mit einem unteren Kristallrand rechnet und über die dadurch gegebene Kristalldicke mittelt, während Darwin eine (im Limes verschwindende) Absorption voraussetzt und so die Behandlung eines diskontinuierlichen unteren Randes umgeht. Für das vorliegende Problem scheint letzterer Ansatz angemessener, da die Strahlen einen unteren Rand infolge der Absorption nicht erreichen.

2) Siehe Bragg, W. L., Darwin, C. G., James, R. W., Phil. Mag. 1 (1926) 897.

Also

$$\bar{R} = \frac{4}{3} \cdot \frac{4\delta}{\sin 2\vartheta_0} \cdot \frac{FP}{Z} \quad (7)$$

und für unpolarisierte einfallende Strahlung:

$$\bar{R} = \frac{4}{3} \cdot \frac{4\delta}{\sin 2\vartheta_0} \cdot \frac{F}{Z} \cdot \frac{1}{2} (1 + |\cos 2\vartheta_0|). \quad (8)$$

Zum Vergleich mit dem Ausdruck für den Mosaikkristall setzen wir für δ den Wert ein¹⁾:

$$\delta = \frac{e^2 \cdot Z \cdot (1/v)}{2\pi mc^2} \lambda^2. \quad (9)$$

So wird:

$$\bar{R} = \left\{ \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{1}{2} (1 + |\cos 2\vartheta_0|) \right\} F \cdot \frac{8}{3\pi} \frac{\lambda^2 (1/v)}{\sin 2\vartheta_0}. \quad (10)$$

Der augenfälligste Unterschied zwischen Formeln (1) und (10) ist, daß erstere Proportionalität von \bar{R} mit der Streuintensität der Einheitszelle (Streuintensität eines Elektrons $\times F^2$), letztere mit deren Streuamplitude (Streuamplitude eines Elektrons $\times F$) enthält, daß Struktur-, Atom-, Debye-Faktor in erstere quadratisch in letztere linear eingehen. Sehr verschieden sind auch die Absolutwerte von \bar{R} und die λ -Abhängigkeit. ((1) gibt mit Rücksicht auf die Proportionalität von μ mit λ^3 Abnahme von \bar{R} ungefähr mit $\frac{1}{\lambda}$, (10) Zunahme proportional λ).

c) Theorie für den Idealkristall mit Absorptionsberücksichtigung.

Eine Modifizierung der dynamischen Theorie durch Berücksichtigung von Absorption im Kristall wurde von Prins²⁾ im Anschluß an Darwin und später etwas allgemeiner von Kohler³⁾ (auf Grund der neueren kontinuumstheoretischen Fassung der dynamischen Theorie von Laue⁴⁾) gegeben. In der Prinsschen Rechnung wird die Absorption klassisch eingeführt durch Ansatz einer Phasenverschiebung der Streuwellen beim einzelnen kohärenten Streuprozess⁵⁾. Dies hat zur Folge,

1) Siehe Larsson, A., Inaug.-Diss. Upsala 1929.

2) Prins, I. A., Z. Physik 63 (1930) 477.

3) Kohler, M., Ann. Physik 18 (1933) 265.

4) Laue, M. v., Erg. d. exakten Naturw. 9 (1930) 10.

5) Diese Phasenverschiebungen haben beispielsweise, wie wir unten (VI. c) errechnen werden, speziell beim Steinsalz und mit $Cu-K_\alpha$ folgende Beträge (nach Prinsscher Hyp. II. s. u.) für die Ordnungen (000) bis (600):

1° 40'; 2° 10'; 3° 20'; 4° 40'.

daß δ zu ersetzen ist durch eine komplexe Größe $\delta + i\beta$, wo β ein normierter Absorptionskoeffizient $\frac{\lambda}{4\pi} \cdot \mu$ (μ der lineare Absorptionskoeffizient des Kristalls) ist.

Die Darwinsche Formel (5) nimmt dann in unserer Bezeichnungsweise folgende Form an:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1 + i\frac{B}{A}}{k - i\frac{\beta}{A} + \sqrt{\left(k - i\frac{\beta}{A}\right)^2 + \left(1 + i\frac{B}{A}\right)^2}}. \quad (11)$$

k hat dieselbe Bedeutung wie in (5). Man sieht, daß diese Gleichung bei Verschwinden der imaginären Glieder in die Darwinsche übergeht. Die Definition der Größen A und B ist so, daß sich $(A + iB)$ zu $(\delta + i\beta)$ verhält, wie die von der Einheitszelle unter dem Winkel 2ϑ gestreute, zu der unter dem Winkel 0 gestreuten Amplitude. Für Berechnung von A und B geht Prins von zwei verschiedenen Hypothesen aus, die auf etwas verschiedene Ergebnisse führen. Nach Hypothese I soll die Phasenverschiebung der Streustrahlung unabhängig von ϑ sein, d. h. sowohl an der Absorption als an der Streuung sollen sämtliche Elektronen in gleichem Maße beteiligt sein, so daß:

$$A + iB = P \sum_i S_i \frac{F_i}{Z_i} e^{-M_i} (\delta_i + i\beta_i). \quad (12')$$

δ_i und β_i sind die Anteile der i -ten Atomsorte am Brechungsindex, bzw. der Absorption. — Nach der wohl zutreffenderen Hypothese II werden die verschiedenen Elektronenschalen getrennt behandelt. Auf der kurzwelligen Seite sämtlicher K -Kanten im Kristall erfolgt die Absorption, die den Imaginärteil der Streuamplitude verursacht, fast nur (zu 90%) in der K -Schale, deren Beitrag zum Atomfaktor, d. h. zur Streuung, praktisch richtungsunabhängig ist, während zum Realteil der Streuamplitude in genügender spektraler Entfernung von der K -Kante alle Elektronen gleich viel beitragen. So wird:

$$A + iB = P \sum_i S_i \cdot e^{-M_i} \left(\frac{F_i}{Z_i} \delta_i + i\beta_i \right). \quad (12)$$

Von der Reflexionskurve $R = \frac{E\bar{E}}{E_0^2}$, die aus Gleichung (11) hervorgeht, werden später (Fig. 6) einige Beispiele wiedergegeben. Der Reflexionskoeffizient R erreicht nirgends mehr den Wert 1. Außerdem ist die Symmetrie um den Wert $k = 0$ nicht mehr vorhanden. Zunehmende Absorption vermindert das integrale Reflexionsvermögen, hier wie in der

kinematischen Theorie. Während sie aber dort, beim Mosaikkristall, das Reflexionsvermögen wesentlich mitbestimmt, tritt sie hier neben der dynamischen Extinktion nur als Korrektionsglied auf.

III. Experimenteller Rückblick.

Die Intensitätsgesetze des Mosaikkristalls wurden von der Bragg'schen Schule, Bragg, James, Bosanquet, Waller, Firth, außerdem von Bearden¹⁾ an Steinsalz weitgehend bestätigt. Es ergab sich, daß die Annäherung durch Abschleifen der Kristalloberflächen besonders gut wird. Dies hat seine Ursache in einer Verminderung der Extinktion durch die Zerstörung der obersten Kristallschichten. Der Überrest von sekundärer Extinktion soll durch das Abschleifen einen für verschiedene Kristall Exemplare reproduzierbaren Wert annehmen, so daß der Reflex (400) von abgeschliffenem Steinsalz direkt als Standard-Intensität angegeben wird. Die sekundäre Extinktion wird einfach als eine der Intensität des Reflexes proportionale Erhöhung des Absorptionskoeffizienten eingeführt. Formel (1) wird dann zu

$$\bar{R} = \frac{Q}{2(\mu + gQ)}. \quad (13)$$

Der Faktor g soll nach James und Firth²⁾ unabhängig von der Wellenlänge sein und hat nach den Messungen von Bragg, James und Bosanquet³⁾ mit Rh -Strahlung für Steinsalz ungefähr den Wert 320.

Nach Wagner und Kulenkampff⁴⁾ ergibt sich bei Verwendung von weicher Strahlung (Cu - und $Fe-K_\alpha$) das maximal erreichbare Reflexionsvermögen nur dann, wenn der Kristall nach dem Abschleifen noch sorgfältig poliert wird. Diese Messungen von Wagner und Kulenkampff an einem solchen polierten Kristall, die aus einer Zeit stammen, wo die Atom- und Debye-Faktoren noch sehr ungenügend bekannt waren, stimmen jetzt mit der Theorie gut überein (s. Tab. IV u. Fig. 7).

Weniger umfassend war bis jetzt eine Bestätigung der »idealen« Reflexionsgesetze möglich. Außer dem Reflexionsvermögen sind hier noch weitere Quantitäten der Messung zugänglich. Die Aussagen der

1) Siehe zusammenfassenden Bericht: Ehrenberg, W., u. Schäfer, K., Physik. Z. **33** (1932) 97.

2) James, W., und Firth, E. M., Proc. Roy. Soc. London **117** (1927) 62.

3) Bragg, W. L., James, R. W., und Bosanquet, C. H., Philos. Mag. **42** (1921) 1.

4) Wagner, E., und Kulenkampff, H., Ann. Physik **68** (1922) 369. (Die Messungen der Braggschen Schule erstreckten sich nur auf härtere Strahlung (Rh - und $Mo-K_\alpha$).

dynamischen Theorie erstrecken sich ja auch auf die besondere Form und die extrem geringe Breite (Größenordnung von Sekunden) der Reflexionskurve. Eine photographische Aufnahme derselben kommt nicht in Frage, deshalb, weil die spektrale Breite der Röntgenlinien die ideale Reflexionsbreite um ein mehrfaches übertrifft.

Ein Umgehung dieser Schwierigkeit bis zu einem gewissen Grade kann erreicht werden mit Hilfe des Doppel-Kristall-Spektrometers, dessen Prinzip unabhängig von Davis und Stempel¹⁾ und Ehrenberg und Mark²⁾ angegeben wurde.

Es besteht darin, daß an zwei gleichen Kristallen hintereinander Reflexion erfolgt. Der erste steht fest in Reflexionsstellung. Der von ihm reflektierte Strahl kann ein ganzes Bündel von Wellenlängen enthalten, von denen jede unter ihrem Braggschen Winkel auf den Kristall gefallen ist. Der zweite Kristall muß in äußerst feinen Schritten, Bruchteilen von Sekunden, über die Reflexionsstellung weggedreht werden können. In jeder Stellung wird die gesamte von ihm reflektierte Strahlung von einer Ionisationskammer zur Messung gebracht. Zweierlei Anordnungen sind nun möglich: Die (1, -1)-Stellung, wo der zweite Kristall den reflektierten Strahl in seine alte Richtung zurückwirft, und die (1, 1)-Stellung, wo er ihn noch weiter ablenkt.

Für Untersuchungen der Kristallgüte ist die erste dieser beiden Möglichkeiten geeignet, weil bei ihr keine spektrale Dispersion auftritt und somit Breite und eventuelle Feinstruktur von Spektrallinien herausfällt. Denn die Reflexionsintensitäten des zweiten Kristalls für die verschiedenen auf ihn auftreffenden Wellenlängen gehen sämtlich im selben Augenblick durch ihr Maximum, nämlich dann, wenn der zweite Kristall dem ersten genau parallel steht.

Sei $R(k)$ die Reflexionskurve des einzelnen Kristalls und l die Verdrehung des zweiten Kristalls gegen die genaue Parallelstellung, so wird die vom Doppelspektrometer gelieferte Reflexionskurve:

$$R'(l) = \int_{-\infty}^{+\infty} R(k) \cdot R(k-l) dk. \quad (14)$$

Das Doppelspektrometer gibt also nicht die Reflexionskurve des einzelnen Kristalls, sondern nur eine Superposition derjenigen beider Kristalle. Wie Laue³⁾ nachweist, läßt sich R aus R' nicht allgemein berechnen, sondern nur wenn R symmetrisch vorausgesetzt wird. Hingegen läßt die Formel stets den Vergleich des Experiments mit einem theoretisch bekannten R zu.

Eine ziemlich große Anzahl von Messungen⁴⁾ vermochte schon an ausgesuchten Kristall-exemplaren (Diamant, Calcit) Reflexionsbreiten zu finden, deren Größenordnung der von der dynamischen Theorie geforderten entspricht.

4) Davis, B., und Stempel, W., Physic. Rev. 17 (1921) 608.

5) Ehrenberg, W., und Mark, H., l. c.

1) Laue, M. v., Z. Physik 72 (1931) 472.

2) Davis, B., Stempel, W. M., Physic. Rev. 17 (1921) 608 und 19 (1922) 504; Davis, B., und Purks, Physic. Rev. 34 (1929) 181; Ehrenberg, W., und Mark, H., l. c.; Ehrenberg, W., und Susich, G. v., Z. Physik 42 (1927) 823; Allison, S. K.,

Auch nach Bestätigung der dynamischen Intensitätsgesetze wurde schon vielfach gesucht. W. H. Bragg¹⁾ fand verschiedentlich bei Strukturuntersuchungen, daß die Intensität bei Calcit und Diamant oft besser proportional dem Strukturfaktor selbst als dessen Quadrat ist. Messungen von Ehrenberg, Ewald und Mark²⁾ bestätigen diesen Befund an Diamanten.

Doch bei all diesen Untersuchungen, sowohl über Linienbreite als über Intensitäten war eine systematische quantitative Übereinstimmung nie erreicht worden. Dies lag, abgesehen von der Seltenheit genügend idealer Kristalle, wohl vor allem daran, daß beherrschende Faktoren, wie Atom- und Debye-Faktor erst in den letzten Jahren genügend erforscht wurden. In die Messungen von Ehrenberg, Ewald und Mark³⁾ hat kürzlich Brindley⁴⁾ diese beiden Faktoren eingeführt und die Übereinstimmung verbessert, wenn sie auch immer noch nicht befriedigend ist. Die Ursache liegt hier wohl vor allem in der undefinierten Gestalt der Kristalle, die eine Anwendung der Formeln für reine Braggreflexion kaum rechtfertigt.

Ein wesentlicher Vorstoß in Richtung auf quantitative Bestätigung eines Idealkristalls liegt vor in neueren Messungen von Allison⁵⁾ und Parrat⁶⁾, die an scheinbar auch besonders ausgezeichneten Calcitpaaren die Halbwertsbreiten und Integralintensitäten des (100)-Reflexes über ein Wellenlängengebiet von 0,5–5 Å messen und in recht guter Übereinstimmung mit der dynamischen und zwar der oben besprochenen Prins'schen Theorie finden, sogar über die *K*-Kante des *Ca* (3,05 Å hinweg).

Die geringsten an Steinsalzspaltflächen mit Doppelspektrometer gemessenen Halbweiten haben die Größenordnung von Minuten. Kirkpatrick und Ross⁷⁾ berichten von einer Halbweite von nur 87'' als besonderer Seltenheit. — Von einem dagegen beträchtlich besseren Steinsalz berichtet Seemann⁸⁾, der photographisch mit *W*-*K_α*-Strahlung eine Halbweite von 27'' findet (die spektrale Halbweite der Linie ist ungefähr halb so groß). Dieses Steinsalz verdankt seine Güte wohl dem Umstand, daß es in einem Hohlraum frei aufgewachsen und daher vom Gebirgsdruck verschont geblieben ist.

Eine ähnlich gute Bestätigung der dynamischen Intensitätsgesetze, wie sie von Allison und Parrat (s. o.) erreicht wurde, dürfte für höhere Reflexordnungen bei Calcit kaum möglich sein, denn Calcit erlaubt

und Williams, J. H., *Physic. Rev.* **35** (1930) 1476; Kirkpatrick, P., und Ross, P. A., *Physic. Rev.* **43** (1933) 596; Manning, K. V., *Physic. Rev.* **43** (1933) 1050; Barnes und Palmer, *Physic. Rev.* **43** (1933) 1050; Bearden, J. A., und Shaw, C. H., *Physic. Rev.* **43** (1933) 1050.

1) Bragg, W. H., *Phil. Trans. Roy. Soc. London (A)* **1915**, 245; Bragg, W. H., *Proc. phys. Soc.* **33** (1924) 304.

2) Ehrenberg, W., Ewald, P. P., Mark, H., *Z. Kristallogr.* **66** (1927) 547.

3) Ehrenberg, W., Ewald, P., Mark, H., 6.

4) Brindley, G. W., *Proc. Roy. Soc. London (A)* **140** (1933) 304, s. Ewald, P., *Handbuch d. Physik* XXIII, 2, 2. Aufl. S. 300.

5) Allison, S. K., *Physic. Rev.* **38** (1931) 203 } zus.fassende Darst. s. Ewald

6) Parrat, L. G., *Physic. Rev.* **41** (1932) 561 } l. c. S. 343.

7) Kirkpatrick, P., und Ross, P. A., l. c.

8) Seemann, H., *Ann. Physik* **6** (1930) 1; *Z. Physik* **80** (1931) 506.

keine genaue Berücksichtigung der Wärmebewegung, deren Einfluß auf die höheren Ordnungen beträchtlich wird. Für kubische Kristalle dagegen läßt sich der Debye-Faktor berechnen und speziell für Steinsalz sind die verschiedenen Intensitätsfaktoren auch experimentell besonders gut bekannt durch die Arbeiten der Bragg'schen Schule (s. o. III). Diese Umstände, d. h. die Möglichkeit universellerer quantitativer Nachprüfung, tragen auch dazu bei, gerade den Nachweis von ideal reflektierendem Steinsalz als wünschenswert erscheinen zu lassen.

IV. Experimentelle Einzelheiten (Doppelspektrometer).

a) Anordnung. Zur Verwendung kam ein in der Institutswerkstatt gebautes Doppelspektrometer (s. Fig. 2). Seine Konstruktion erfolgte vor allem unter dem Gesichtspunkt möglicher Einfachheit. Größtmögliche Genauigkeit wurde nur angestrebt für die Teile, für die es erforderlich ist: Achsenparallelität der beiden

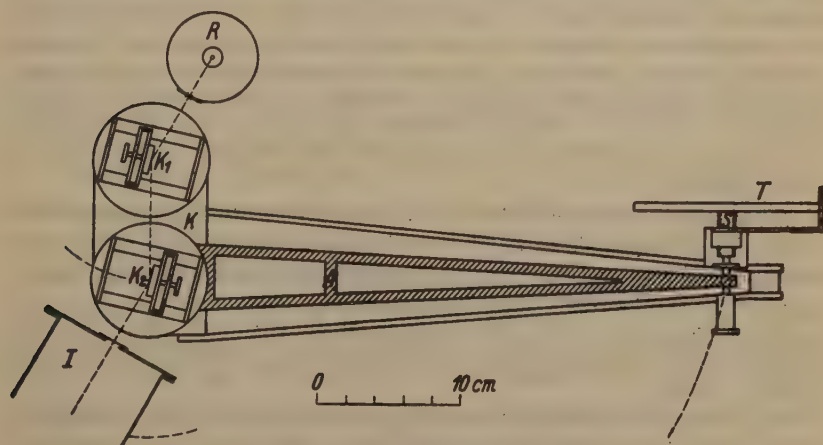


Fig. 2. Doppelspektrometer.

Kristalltische und Feinverdrehung des zweiten Kristalls. Die beiden Konusse K_1 und K_2 für die Kristalldrehung sind, 8,5 cm voneinander entfernt, gemeinsam eingelassen in einen Klotz K aus Schmiedeeisen. Stellschrauben ermöglichen für den einen Kristall eine Justierung der Achsenneigung, die in üblicher Weise mit Gauss-Okular erfolgen und die ein für allemal belassen werden kann. Den zweiten Kristall tragen zwei ineinander abgeschliffen Konusse. Der eine dient zur groben Winkeleinstellung in die Reflexionsstellung, der andere ist starr verbunden mit einem 40 cm langen Arm A aus Leichtmetall, an dessen Ende eine Mikrometerschraube S mit 0,4 mm Ganghöhe und einer Trommel T von 130 mm \varnothing mit 200 Skalenteilen angreift. Ein Skalenteil dreht den Kristall danach um den Winkel $5 \cdot 10^{-6}$, was ungefähr einer Bogensekunde ($4,85 \cdot 10^{-6}$) entspricht. Durch mikroskopische Beobachtung des Arm-Endes wurde festgestellt, daß die Drehung mindestens auf eine Viertelsekunde genau kontinuierlich erfolgt, und daß das Ende eines vorübergehend

angebrachten zweiten direkt vom Kristallhalter aus herausragenden Arms bei Drehung an der Trommel das Ende des anderen Armes ohne merkliche Verdrehung in konstantem Abstand begleitet.

Von den drei Füßen des Instrumentes befindet sich der eine genau unter der Achse des ersten Kristalls. Dieser Fuß ist drehbar befestigt im Zentrum eines runden Marmortisches, so, daß das ganze Spektrometer um ihn und also um die Achse des ersten Kristalls gedreht werden kann. Es steht auf einem Dreieck aus Flacheisen, das bei der Drehung einfach auf dem Tisch gleitet. Ebenso die Ionisationskammer (I) deren Flacheisenunterlage an der des Spektrometers drehbar um die Achse des zweiten Kristalls befestigt ist. Die Kristallträger ermöglichen eine Schwenkung der Kristalle um horizontale Achsen, zur Paralleljustierung von Kristalloberfläche und Drehachse, ferner eine horizontale Verschiebbarkeit, um die Oberfläche in die Achse selbst zu bringen. Außerdem kann der zweite Kristall überhaupt aus dem Strahlengang heraus und in genau reproduzierbarer Weise wieder zurückgeklappt werden.

Das Elektrometer, ein Muselius-Saiten-Elektrometer steht mit dem Spektrometer fest verbunden zwecks bequemer Ablesung neben der Einstelltrommel. Die Messung der Ionisationsströme erfolgte durch Abstoppen von Aufladezeiten. Um den Verlauf der Reflexionskurven bis zum wirklichen Einbiegen in die Horizontale verfolgen zu können, wurde in die Nähe der Ionisations-Kammer ein Radiumpräparat gestellt, das eine konstante Spontanaufladung des Elektrometerfadens verursachte, die sich den zu messenden Strömen überlagerte und so auch noch die extrem geringen Intensitäten der Linienränder ohne allzulange Aufladezeiten zu messen erlaubte.

Zum Vergleich sehr verschiedener Intensitäten konnte die Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers durch Zuschalten eines variablen Luftkondensators weitgehend variiert werden. Die verschiedenen benützten Empfindlichkeiten wurden vor und nach jeder Messung gegeneinander geeicht,

Die Röntgenröhre *R*, eine Müller-Metallix-Röhre mit *Cu*-Anode ist im Tisch mittels eines besonderen Halters befestigt und zwar schräg, so daß der Strahlaustritt horizontal erfolgt.

Als Spannungsquelle diente ein einseitig geerdeter Transformator im Halbwellenbetrieb. Obwohl die Primärspannung, auch für den Heiztransformator der Röhre dem ziemlich unruhigen Drehstromnetz entnommen wurde, konnte eine ausgezeichnete Konstanz der Intensität erreicht werden auf Grund einer zufälligen Feststellung daß die Emissionsintensität der *Cu-K_α*-Linie bei bestimmter Strombelastung der Röntgenröhre ein Maximum hat.

b) Messung: Das zur Messung kommende Steinsalzpaar war aus einem von Dr. M. Neunhöfer hier im Institut nach Kyropoulos¹⁾ gezüchteten etwa 30 g schweren Kristall herausgespalten. Der Kristall besitzt nach Versuchen von Dr. Neunhöfer eine Reißfestigkeit von 250 g/mm². Das Ausgangsmaterial war von mittlerem Reinheitsgrad. Die Züchtung erfolgte in unglasiertem Porzellantiegel in einer Zeit von ~ 2½ Stunden.

1) Kyropoulos, S., Z. anorg. allg. Chem. 154 (1926) 308.

Die Spaltflächen wurden sofort nach der Spaltung zum Schutz gegen Luftfeuchtigkeit mit stark verdünntem Zaponlack bestrichen.

Zunächst fiel auf, daß die Spaltflächen zwar optisch ausgezeichnet klar erschienen, aber im Goniometer nur ein schlechtes Reflexbild gaben. Es stellte sich heraus, daß die Oberfläche aus Elementen der Größenordnung von Quadratmillimetern und darunter besteht, von denen die größeren für sich allein ordentliche Reflexe geben und die gegenseitig um Winkel von Minuten geneigt sind¹⁾. In Anlehnung an die metallographische Bezeichnung und zur Unterscheidung von den viel kleineren, kohärenten »Blöcken« der Theorie des Mosaikkristalls bezeichnen wir diese optisch wahrnehmbaren Bauteile als »Kristallite«.

Der Kristall als ganzer konnte somit keinesfalls im Doppelspektrometer die theoretisch geforderte Halbweite von wenigen Sekunden geben.

Die Reflexion an einzelnen Kristalliten ließe sich zwar mit einiger Wahrscheinlichkeit durch eine feine Blende zwischen ersten und zweiten Kristall erreichen. Jedoch wäre dabei die Paralleljustierung, die zur Messung der Halbwertsbreite der Reflexionskurve auf mindestens eine Minute genau sein muß, für die reflektierenden Kristallite der beiden Kristalle nicht zu gewährleisten.

Deshalb wurde durch mühsame sukzessive Abblendung auf dem Goniometer aus einem Paar zusammengehöriger Spaltflächen das größte Flächenelement ($1,4 \times 3$ mm), das einen brauchbaren Reflex gab, ausgesucht und durch sehr dünne aufgeklebte Bleifolien, so gut es ging, ausgeblendet. Danach war eine Justierung auf dem Spektrometer mit Hilfe des Spiegelbildes einer kleinen Glühlampe möglich. Für Autokollimation (Gauss-Okular, Abbildung eines dunklen Fadenkreuzes auf hellem Grund), reichte die Reflexionsgüte der kleinen Oberflächenelemente nicht aus.

V. Meßergebnisse.

a) I. Ordnung (200). Fig. 3 zeigt eine der von dem oben beschriebenen Kristallpaar gewonnenen Reflexionskurven, zweimal gemessen. Ihre Halbweite beträgt $7,1''$, ein nach bisherigen Erfahrungen für Steinsalz ungewöhnlich niederer Wert. Die Kurven sind, wie man sieht, recht gut reproduzierbar. Das Nebenmaximum rechts von der Hauptlinie ist ein Zeichen dafür, daß an der Reflexion bei mindestens einem der beiden Kristalle nicht nur ein einziger »Kristallit« beteiligt ist. Die

1) Daß trotzdem die Divergenzaufnahmen (s. Einleitung) so gut geworden waren, liegt daran, daß dort die Ausblendung in einer runden Öffnung von $0,07$ mm \varnothing direkt hinter dem Kristall bestand, so daß nur ein sehr kleiner Bereich ($< \frac{1}{2}$ mm) des Kristalls zur Reflexion kam.

Justierung war so, daß nicht die ganzen auf dem Goniometer ausgeblendeten Bereiche zur Reflexion kamen. Mit Hilfe einer zwischen beide Kristalle gestellten senkrecht zum Strahlengang in zwei Richtungen verschiebbaren Blende von 0,3 mm \varnothing wurden noch von mehreren verschiedenen Stellen der ausgeblendeten Bereiche beider Kristalle Reflexionskurven aufgenommen. Die gewonnenen Halbweiten schwankten zwi-

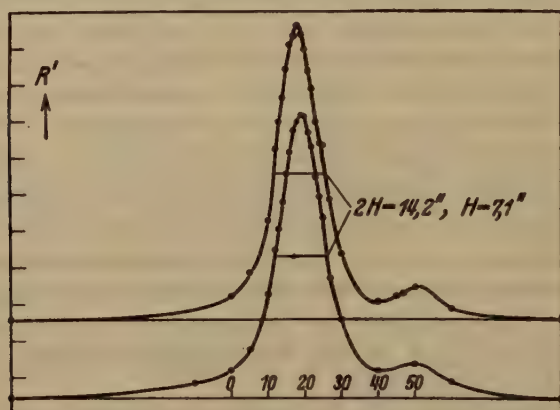


Fig. 3. Doppelreflexionskurve von kleinem Oberflächenbereich ($< \frac{1}{4} \text{ mm}^2$) des künstlichen Kristalls (zweimal aufgenommen).

schen 7,1'' und 9''. Die wiedergegebenen gehören also zu den schärfsten gefundenen. Bei anderen Kurven zeigten sich zum Teil noch mehrere Nebenmaxima. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch die schärfsten gewonnenen Kurven noch durch solche Nebenmaxima gestört sind, so daß sehr wohl die Möglichkeit besteht, daß die Reflexionskurve für einen wirklich einzelnen »Kristalliten« noch schärfer ist.

Nachdem nun festgestellt war, daß die Reflexionsschärfe für den Einzelkristalliten durchaus in der Größenordnung der von der dynamischen Theorie geforderten liegt, wurde auch eine möglichst genaue Messung des integralen Reflexionsvermögens in Angriff genommen. Dieses wird nicht wie die Breite durch die Superposition zweier sehr nahe benachbarter Reflexionskurven gefälscht und es liefert daher ein zuverlässigeres Bild vom Ausmaß der Annäherung an den Idealkristall. Das integrale Reflexionsvermögen wird als das Verhältnis der Fläche der Reflexionskurve zu der auf den zweiten Kristall auftreffenden Leistung P gemessen. Diese läßt sich messen nach Wegklappen des zweiten Kristalls und Einstellen der Ionisationskammer in die Nullrichtung.

\bar{R} könnte auch gewonnen werden als $\frac{E\omega}{P}$, indem der zweite Kristall durch die Reflexionsstellung mit bestimmter Winkelgeschwindigkeit ω durchgedreht wird, und nur die gesamte in der Ionisationskammer aufgefangene Energie E gemessen wird. Da jedoch uns immer auch die Form der Reflexionskurve interessiert, wurde die andere etwas langwierigere Methode vorgezogen.

Wichtig ist vor allem, daß die gemessene Primärleistung P auch vollständig vom zweiten Kristall aufgefangen und reflektiert wird, und nicht zum Teil auf die Ränder des ausgeblendeten Teils, auf die Bleifolie, trifft. Hierüber sich Gewißheit zu verschaffen war nicht ganz leicht, doch konnte es für den Fall, wo sich die oben erwähnte Zwischenblende zwischen beiden Kristallen befand, ermöglicht werden.

Nachdem diese Messung der Integralintensität mehrere Male ausgeführt war, wurde der eine Kristall nochmals nach derselben Richtung gespalten und auch an den neuen Spaltflächen gemessen. Diesmal nun ohne weitere Ausblendung. Es kam beim zweiten Kristall ein Bereich von ungefähr 30—50 mm² zur Messung. Die Justierung der Kristalle war hier einfacher, denn die Projektion des zweiten Kristalls in Richtung des auf ihn einfallenden Strahls war viel größer als der Querschnitt des Strahls, so daß es nicht schwer war, diesen in seiner ganzen Ausdehnung vom zweiten Kristall auffangen zu lassen.

Die dabei gewonnenen Reflexionskurven vom zweiten Kristall haben, wie zu erwarten war, eine sehr zerrissene Form. Sie erstrecken sich über mehrere Minuten mit vielen Einzelmaximis. Ein Beispiel zeigt Fig. 4. Trotzdem stimmt das sich ergebende integrale Reflexionsvermögen mit dem bei den ausgeblendeten Kristallen gefundenen sehr gut überein. — Auch von diesen ausgedehnten Kristalloberflächen wurden kleine Bereiche durch Einschieben der Zwischenblende zur Messung gebracht.

Natürlich waren die gefundenen Halbwertsbreiten größer als vorher, da die dabei zufällig zur Reflexion kommenden Oberflächenelemente beider Kristalle nicht parallel den Achsen justiert sind. \bar{R} aber ergab sich auch hier genau gleich.

Sämtliche 12 von verschiedensten Stellen der Kristalle, großen und kleinen Bereichen, gewonnenen \bar{R} -Werte liegen zwischen

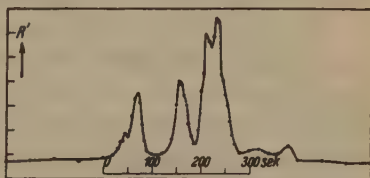


Fig. 4. Doppelreflexionskurve von ausgedehntem Bereich ($\sim 30\text{--}50\text{ mm}^2$) eines künstlichen Kristallpaares.

4,47 und $4,7 \times 10^{-5}$, also nur 5% auseinander. Der Mittelwert ist $4,60 \times 10^{-5}$.

b) Höhere Ordnungen, (400) und (600). Eine Ausdehnung sämtlicher Messungen an (200) auf die beiden bei Cu-Strahlung noch auftretenden höheren Ordnungen der Spaltfläche wäre an sich wünschenswert. Jedoch ist die Intensitätsabnahme mit der Ordnung so groß, daß eine Messung mit dem ausgeblendeten Kristallpaar, in höherer Ordnung für beide Kristalle, ((2, — 2)- und (3, — 3)-Stellung) eine starke Erhöhung der Apparaturempfindlichkeit erfordert hätte. Deshalb wurde auf eine Messung der Reflexionsbreiten für (400) und (600) verzichtet. Zur Messung der Intensitäten wurden andererseits bequemerweise die unausgeblendeten Kristalle verwendet, nachdem bei der ersten Ordnung festgestellt war, daß der Kristall bezüglich des integralen Reflexionsvermögens homogen ist, d. h. daß trotz der Inhomogenität bezüglich der genauen Orientierung die Güte sämtlicher in ihm vorhandener Kristallite gleich ist. Außerdem war man für Intensitätsmessung nicht auf die wesentlichen Eigenschaften des Doppelspektrometers angewiesen. So konnte der erste Kristall in der Reflexionsstellung (200) verbleiben und brauchte nur als Monochromator zu dienen ((1, — 2)- und (1, — 3)-Stellung). Natürlich fällt hierbei die Dispersion nicht heraus, wie bei den (n, — n)-Stellungen; es tritt eine Trennung des K_{α} -Dupletts ein.

Es wurden auch hier Absolutmessungen gemacht. D. h. vor und nach Aufnahme einer Kurve wurde jeweils die Messung der Primärleistung und der Vergleich der Empfindlichkeiten wiederholt. Die Ergebnisse werden unten zusammenfassend dargestellt. (Tab. VI, Fig. 7.)

c) Natürliche Kristalle: Die gleichen Messungen wurden zur Gegenprobe noch ausgeführt an natürlichem Steinsalz aus dem Bergwerk Kochendorf/Neckar. Die Spaltflächen des benutzten Exemplars sehen optisch äußerst schlecht aus. Auch hier bemerken wir das Auftreten von »Kristalliten«, die jedoch viel stärker, um Bogengrade, gegenseitig verschwenkt sind, so daß die Oberfläche geradezu wellig erscheint.

Als erster Kristall wurde einer der künstlichen belassen, da nur die Intensitäten und eine allgemeine Übersicht über die Kurvenformen interessierten. Diese letzteren ergaben sich als nicht so schlecht, wie man nach dem Aussehen der Oberfläche vermuten sollte. Die Gesamtkurve ist natürlich über einen viel größeren Winkelbereich, von der Größenordnung von Bogengraden, auseinander gezogen. Aus Messungen mit Zwischenblende ergab sich jedoch die Halbweite der Einzelmaxima, d. h. die Reflexionshalbweite für die Einzelkristallite, als überraschend gering, kleiner als 30'. Wenn auch der erste Kristall eine ebenso große Reflexionsbreite

gäbe, wäre die Superpositionsbreite größer, $\sim 40-50''$. Dies ist die wirkliche Halbweite für Doppelreflexion.

Trotzdem also der Kristall bezüglich des Gesamt-Winkelbereichs der Reflexion sehr schlecht ist, scheint er doch in seinen makroskopischen Bauelementen, den Kristalliten, besser zu sein als die meisten sonst zu findenden, wenn auch nicht entfernt vergleichbar mit dem künstlichen. Die Integralintensitäten liegen auch bemerkenswert tief, viel tiefer als Wagner und Kulenkampff¹⁾, ebenfalls an frischen Spaltflächen, finden. Dies spricht für relativ starke Extinktion bei unserem Kristall, die im Einnehmen steht mit der relativ guten Reflexionsschärfe.

Zur Prüfung der Meßmethode wurde noch versucht, auch die Mosaikintensitäten zu realisieren. Die Komplementär-Spaltfläche des benutzten natürlichen Kristalls wurde abgeschliffen, sorgfältig poliert und dann daran die Messungen auch noch ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten von Wagner und Kulenkampff¹⁾ (s. Tab. IV u. Fig. 7).

d) Notwendige Korrekturen.

1. Anteil von $\lambda/2$. Bei der verwendeten Röhrenspannung mußte mit einem Anteil des Bremsspektrums zweiter und dritter Ordnung ($\lambda/2$ und $\lambda/3$) im erstmalig reflektierten Strahl gerechnet werden. Da dieser Anteil bei der Messung der Primärleistung P jeweils mitgemessen wird, jedoch ein anderes Reflexionsvermögen besitzt, wird er das Meßergebnis fälschen. Er wurde bestimmt durch Messung der Intensität dieses einmal reflektierten Strahls nach Filterung durch verschiedene Dicken von Al . Es wurde festgestellt, daß der Anteil von $\lambda/2$ ungefähr 5% betrug, der Anteil von $\lambda/3$ dagegen vernachlässigbar klein war. Da sowohl nach der kinematischen als nach der dynamischen Theorie bei gleichem Winkel die Intensitäten der niederen Ordnung immer viel größer sind als die der höheren Ordnungen, so wird man die Korrektur genügend genau ansetzen, wenn man die gemessenen \bar{R} -Werte um 5% erhöht. (Außer beim Mosaikkristall in (200), wo die störende Strahlung noch $\frac{1}{4}$ des Reflexionsvermögens der zu messenden hat, wo also die Korrektur dann nur 4% beträgt).

2. Berücksichtigung der Vorpolarisation. Die theoretisch zu berechnenden Intensitäten beziehen sich auf unpolarisierte Strahlung. Die Messungen erfolgten jedoch an einem schon einmal reflektierten Strahl, der in gewissem Maß schon polarisiert ist. Die Schwingungs-

1) Wagner, E., und Kulenkampff, H., l. c.

amplitude parallel der Einfallsebene verhält sich zu der senkrecht zur Einfallsebene wie $\cos 2\vartheta_1 : 1$, wenn der erste Kristall dynamisch reflektiert, was wir wegen der geringen Halbweite annehmen können (und später bestätigt finden). Reflektiert auch der zweite Kristall dynamisch, so wird die parallel polarisierte Komponente noch um einen Faktor $\cos 2\vartheta_2$ geschwächt. Der Polarisationsfaktor wird also:

$$P' = \frac{1 + |\cos 2\vartheta_1| \cdot |\cos 2\vartheta_2|}{1 + |\cos 2\vartheta_1|},$$

statt

$$P = \frac{1 + \cos 2\vartheta_2}{2},$$

wie er für unpolarisierte Strahlung heißen würde. P' ist größer als P . Um die Formeln für unpolarisierte Strahlung anwenden zu können, müssen wir die Meßwerte im Verhältnis P/P' verkleinern. — Analog ändert sich der Faktor wenn der zweite Kristall kinematisch reflektiert. Dann wird die Parallelkomponente bei der zweiten Reflexion um den Faktor $\cos^2 2\vartheta_1$ geschwächt. Es wird dann:

$$P' = \frac{1 + |\cos 2\vartheta_1| \cdot \cos^2 2\vartheta_2}{1 + |\cos 2\vartheta_1|},$$

statt

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta_2}{2};$$

hier ist der Unterschied bedeutend größer.

Tab. 4 zeigt die Verhältnisse P'/P .

Tabelle I. Einfluß der Vorpolarisierung auf den Polarisationsfaktor.

Ordnung des 2. Kristalls	$\cos 2\vartheta_1$	$\cos 2\vartheta_2$	P'/P	
			dynamisch	kinematisch
(200)	0,851	0,851	1,01	1,01 ₅
(400)		0,403	1,04	1,06
(600)		0,340	1,04	1,07

e) Zusammenstellung der Ergebnisse. In Tab. 2 sind die gemessenen Werte an den drei Kristallen zusammengestellt. H ist die Halbweite eines einzelnen Kristalliten in Doppelreflexion, W die Gesamt-erstreckung von Reflexionskurven für den ganzen Kristall.

Tabelle II. Zusammenstellung der Meßergebnisse.

Kristall	H an (200)	W an (200)	$\bar{R} \cdot 10^5$					
			Unkorrigiert			Korrigiert f. Ant. v. $\lambda/2$ u. Vorpöl. ¹⁾		
			(200)	(400)	(600)	(200)	(400)	(600)
Künstlicher (unber. Spaltfl.)	7,1''	Einige Minut.	4,60	1,04	0,46	(+ 5 - 1) % 4,78	(+ 5 - 4) % 1,05	(+ 5 - 4) % 0,463
Natürlicher (unber. Spaltfl.)	~40-50''	Einige Grad	9,88	2,63	0,98	(+ 5 - 1) % 10,25	(+ 5 - 5) % 2,63	(+ 5 - 5) % 0,98
(Natürlicher (pol. Spaltfl.)	~900''		26,3	4,54 ₅	1,66	(+ 4 - 14) % 27,0	(+ 5 - 6) % 4,50	(+ 5 - 7) % 1,63

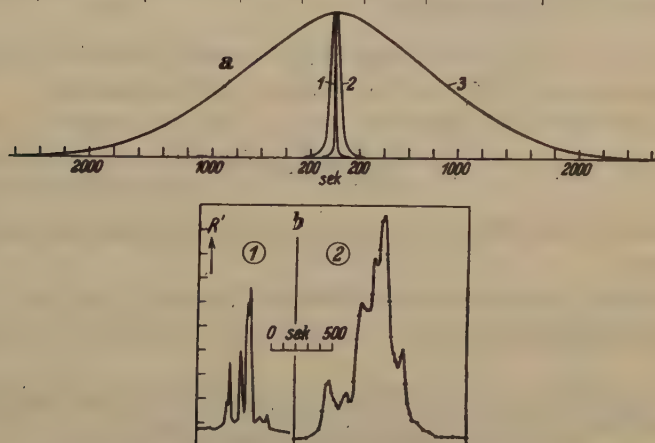


Fig. 5. Übersicht über die Reflexionsbreiten der verschiedenen Kristalle.

a) Idealisierte Reflexionskurven für Einzelkristallite in Doppelreflexion. 1. Künstl. Kristall, unberührte Spaltfläche, 2. natürl. Kristall, unber. Spaltfläche, 3. natürl. Kristall, polierte Spaltfläche. (Da bei 2. und 3. die Reflexion an zwei verschiedenartigen Kristallen erfolgte, von denen die Reflexionsbreite des ersten gegenüber der des zweiten verschwindet, wurden zur Veranschaulichung der Breite in Doppelreflexion für diese beiden Kurven die gemessenen Kurven auf ungefähr das $1\frac{1}{2}$ -fache verbreitert).

b) Reflexionskurven von ausgedehnten Kristallbereichen (30—50 mm²). Unberührte Spaltflächen. 1. Künstl. Kristall (Kurve dieselbe wie in Fig. 4), 2. natürl. Kristall, direkt gemessene Kurve, also nicht in wirklicher Doppelreflexion, sondern Superposition aus Reflexionskurven vom ersten, künstlichen, und zweiten, natürlichen Kristall. Der zufällig zur Messung gekommene Teil der Kristalloberfläche war bei der wiedergegebenen Kurve verhältnismäßig wenig verworfen. Wie der optische Befund zeigt, könnte sich für einen anderen Oberflächenbereich die Kurve über einen 3—5-fach größeren Winkelbereich erstrecken.

1) Die kleinen Zahlen bedeuten die benutzten Korrekturen.

2) Korrektionsgröße für Vorpolarisation hier zwischen »Ideal«- und »Mosaik«-betrag angesetzt, vgl. Tab. I.

Von Interesse ist vielleicht auch eine anschauliche Übersicht über die Reflexionswinkelbereiche der drei Kristallarten. Diese ist in Fig. 5 gegeben. Fig. 5a gibt die ungefähren Reflexionskurven der Einzelkristallite, 5b Aussehen und Gesamtwinkelbereiche der Reflexionskurven für größere Kristalle.

VI. Vergleich mit der Theorie.

Nach den in der Einleitung besprochenen Theorien berechnen wir nun die experimentell bestimmten Größen, und zwar hauptsächlich die Intensitäten und bei (200) nach der dynamischen Theorie noch die Halbweite für Doppelreflexion.

a) Kinematische Theorie. Wir setzen in Formel (1) die Werte für Steinsalz und $Cu-K_{\alpha}$ ein. Das reziproke Zellvolumen ist:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{5,628^3 \cdot 10^{-24}} [cm^{-3}].$$

Der Absorptionskoeffizient μ errechnet sich aus den Angaben von Jönsson¹⁾ zu:

$$\mu = 160 [cm^{-1}].$$

Formel (1) wird dann zu:

$$\bar{R} = \left(\frac{4,774^2}{5,628^3 \cdot 9,0 \cdot 9,0} \frac{10^{-20}}{10^{-28} \cdot 10^{20} \cdot 10^{-24}} \right)^2 \cdot \frac{1,54^3 \cdot 10^{-24}}{4 \cdot 160} F^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta}.$$

F ist nach (2):

$$F = 4 \cdot F_{Na+Cl}^{290^\circ} = 4 (F_{Na} \cdot e^{-M_{Na}} + F_{Cl} \cdot e^{-M_{Cl}}),$$

da die $S_i = 1$ sind. Für die F_i sind die wohl zuverlässigsten Werte die von Hartree²⁾ berechneten. Sie sind für $Cu-K_{\alpha}$ wegen der Nähe der $Cl-K$ -Kante ($\lambda/\lambda_k \approx 0,35$) noch um $\sim 0,32$ zu erhöhen gemäß der Hönl'schen Dispersionstheorie³⁾. Die Temperaturfaktoren sind auf Grund der Messungen von James-Firth⁴⁾ bestimmt worden durch Waller und James⁵⁾. Tabelle III zeigt die aus den genannten Arbeiten gewonnenen F -Werte.

1) Jönsson, E., Inaug.-Diss. Upsala 1928.

2) James, W., Waller, I., Hartree, D. R., Proc. Roy. Soc. 118 (1928) 334.

3) Hönl, A., Ann. Physik 18 (1933) 625.

4) James, W., und Firth, E. M., l. c.

5) Wallner, I., und James, W., 117 (1927) 214.

Tabelle III. Atom- und Temperaturfaktoren.

Ordnung	$\sin \vartheta / \lambda$	F_{Na}	F_{Cl}		$e^{-M_{Na}}$	$e^{-M_{Cl}}$	$F_{Na}^{290^\circ}$	$F_{Cl}^{290^\circ}$ ($Cu-K_\alpha$)	$F_{Na+Cl}^{290^\circ}$
			$\lambda \ll \lambda_k$	$f \cdot Cu-K_\alpha$ $\lambda/\lambda_k = 0,85$					
(200)	0,178	8,60	12,10	12,42	0,952	0,956	8,18	11,88	20,06
(400)	0,355	5,88	8,54	8,86	0,810	0,848	4,76 ₅	7,51	12,27 ₅
(600)	0,533	3,75	6,98	7,30	0,659	0,698	2,47	5,09	7,56

Es wird nun:

$$\begin{aligned}\bar{R} &= \frac{Q}{2\mu} = 7,2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{2 \cdot 160} (F_{NaCl}^{290^\circ})^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta} \\ &= 0,0225 \cdot 10^{-5} \cdot (F_{NaCl}^{290^\circ})^2 \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta}.\end{aligned}$$

Das ist das Reflexionsvermögen ohne Extinktionsberücksichtigung. Diese ist einzuführen mit Hilfe der Formel (13) mit der dort angegebenen Größe $g = 320$. So wird:

$$\bar{R} = \frac{Q}{2(160 + 320 \cdot Q)}.$$

Tab. IV zeigt die Ergebnisse für die drei Ordnungen der Spaltfläche im Vergleich mit den Meßergebnissen am polierten natürlichen Kristall.

Tabelle IV. Reflexionsvermögen des Mosaikkristalls und Meßwerte an polierten Kristallen.

Ordnung	ϑ	$Q \cdot 10^5$	$\bar{R} \cdot 10^5$			
			theoretisch		experimentell an poliertem Kristall	
			f. „idealen“ Mosaik	m. Berücks. sek. Ext.	Verfasser	Wagner- ¹⁾ Kulen ²⁾
(200)	15° 50'	9550	29,8	24,8	27,0	26,8
(400)	33° 10'	1393	4,34	4,25	4,50	4,0
(600)	55°	487	1,52 ₅	1,51 ₅	1,63	

Außerdem sind die Werte in Fig. 7 eingetragen. Die gute Übereinstimmung der drei letzten Spalten bestätigt die von Bragg (s. S. 350) festgestellte Realisierung des Mosaikkristalls durch geschliffenes und poliertes Steinsalz²⁾.

1) Wagner, E., und Kulenkampff, H., l. c.

2) S. Nachtrag bei der Korrektur am Schluß.

b) Dynamische Theorie. Hier benötigen wir zunächst den Wert für δ . Er ist nach Larsson¹⁾:

$$\delta = 2,72 \cdot 10^{-6} \cdot \varrho \cdot \lambda_{AE}^3 \cdot \frac{Z}{M} = 2,72 \cdot 2,18 \cdot 1,54^3 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{Z}{M} = 6,74 \cdot 10^{-6}.$$

Die Breite des Gebiets der Totalreflexion ist also:

$$\Delta = \frac{4 \cdot 2,72 \cdot 2,18 \cdot 1,54^3}{58,46} \cdot 10^{-6} \frac{F_{NaCl}^{290^\circ} \cdot P}{\sin 2\vartheta_0} = 0,96 \cdot 10^{-6} \frac{F_{NaCl}^{290^\circ} \cdot P}{\sin 2\vartheta_0}.$$

Für (200) — hier allein interessiert uns die Reflexionsschärfe — kann man die für unpolarisiertes Licht auftretende Breite einfach als Mittel aus den für die beiden Polarisationsrichtungen gegebenen ansetzen, wegen des geringen Unterschiedes beider. Dann wird für (200):

$$\Delta_{(200)} = 0,96 \cdot 10^{-6} \cdot F_{NaCl}^{290^\circ} \frac{1 + |\cos 2\vartheta_0|}{2 \sin 2\vartheta_0} = 0,48 \cdot 10^{-6} \cdot F_{NaCl}^{290^\circ} \cdot \operatorname{ctg} \vartheta_0$$

$$\Delta = 0,48 \cdot 20,06 \cdot 3,52 \cdot 10^{-6} = 34,8 \cdot 10^{-6} = 7,1''.$$

Die theoretisch geforderte Halbweite der Doppelreflexion kann mit Hilfe der Gleichung (14) gefunden werden. Dies ist für die Darwinsche Kurve schon ausgeführt von Allison²⁾. Er findet, daß die Halbweite der Doppelreflexion 0,6 von der Gesamtbreite des Totalreflexionsgebiets beträgt. Also theoretische Halbweite:

$$H = 4,2''.$$

Zur Berechnung von \bar{R} gehen wir aus von der Gleichung (8). Sie ist bis auf den Faktor 4/3 identisch mit dem obigen Ausdruck für Δ . Also:

$$\bar{R} = \frac{4}{3} \cdot 0,48 \cdot 10^{-6} \cdot F_{NaCl}^{290^\circ} \cdot \frac{1 + |\cos 2\vartheta_0|}{\sin 2\vartheta_0}.$$

Die Ergebnisse sind in Tab. VI zusammengefaßt, und ebenfalls in Fig. 7. Die \bar{R} -Werte sind, wie man sieht, schon in recht befriedigender Übereinstimmung mit den Meßwerten für den künstlichen Kristall, vor allem, wenn man die beträchtliche Entfernung von den Werten für den Mosaikkristall beachtet. In den beiden höheren Ordnungen liegen die Meßwerte jedoch etwas unter den theoretischen, bei (600) um 33%. Die Vermutung liegt nahe, daß eine Berücksichtigung der Absorption die Übereinstimmung verbessern wird.

c) Dynamische Theorie mit Absorptionsberücksichtigung nach Prins. Es müssen zunächst die für die Prinssche Reflexions-

1) Larsson, A., l. c.

2) Allison, S. K., Physic. Rev. **38** (1931) 205.

gleichung (11) maßgebenden Konstanten β , A , B gefunden werden. Es ist nach II. c.:

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \cdot \mu = \frac{1,54 \cdot 10^{-8}}{4\pi} \cdot 160 = 0,196 \cdot 10^{-6}.$$

Wir rechnen nach der Prinsschen Hyp. II. Nach Gleichung (12) ist:

$$\begin{aligned} A + iB &= P \cdot \left[e^{-M_{Na}} \left(\frac{F_{Na}}{Z_{Na}} \delta_{Na} + i \beta_{Na} \right) + e^{-M_{Cl}} \left(\frac{F_{Cl}}{Z_{Cl}} \delta_{Cl} + i \beta_{Cl} \right) \right] \\ &= P \left\{ F_{Na}^{290} \left(\frac{\delta_{Na}}{Z_{Na}} + i \frac{\beta_{Na}}{F_{Na}} \right) + F_{Cl}^{290} \left(\frac{\delta_{Cl}}{Z_{Cl}} + i \frac{\beta_{Cl}}{F_{Cl}} \right) \right\}. \end{aligned}$$

Die Anteile von Na und Cl am Brechungsindex, δ_{Na} und δ_{Cl} , verhalten sich wie ihre Anteile an der Gesamtelektronenzahl. Sonach ist (s. unter b)):

$$\frac{\delta_{Na}}{Z_{Na}} = \frac{\delta_{Cl}}{Z_{Cl}} = \frac{\delta_{NaCl}}{Z_{NaCl}} = 0,241 \cdot 10^{-6}.$$

Die Anteile am normierten Absorptionskoeffizienten, β_{Na} und β_{Cl} , verhalten sich wie die atomaren Absorptionskoeffizienten μ_{ANa} und μ_{ACl} :

$$\beta_{Na} = \frac{\mu_{ANa}}{\mu_{ANa} + \mu_{ACl}} \cdot \beta = \frac{117}{604 + 117} \cdot 0,196 = 0,0318 \cdot 10^{-6}$$

$$\beta_{Cl} = \frac{\mu_{ACl}}{\mu_{ANa} + \mu_{ACl}} \cdot \beta = \frac{604}{604 + 117} \cdot 0,196 = 0,164 \cdot 10^{-6}.$$

Die Daten für die »atomaren Absorptionskoeffizienten« stammen aus den Internationalen Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung¹⁾, in deren Korrekturbögen Herr Dr. Hermann mir freundlich Einblick gewährte. Die Konstanten A und B lassen sich nun für die drei Ordnungen und die beiden Polarisationsrichtungen ausrechnen. Tab. V gibt hierzu eine Übersicht.

Tabelle V. Konstanten für die Prinsschen Reflexionskurven (komplexe Amplituden der Kristallzelle).

Ordnung	Polaris.-Richtung	P	$A \cdot 10^6$	$B \cdot 10^6$	$-\beta/A$	B/A
(200)	\perp	1	4,83	0,187	0,0406	0,0387
	\parallel	$\cos 2\theta_0 = 0,851$	4,11	0,159	0,0477	
(400)	\perp	1	2,96	0,165	0,0663	0,0558
	\parallel	$\cos 2\theta_0 = 0,403$	1,19	0,066 ₅	0,165	
(600)	\perp	1	1,82	0,135 ₅	0,108	0,0745
	\parallel	$\cos 2\theta_0 = 0,340$	0,618	0,046	0,317	

1) Im Erscheinen bei Gebr. Bornträger, Berlin.

Die nun notwendige punktweise Berechnung der sechs Reflexionskurven ist mühsam und einige Vorsicht ist notwendig, daß bei der Normbildung alle Wurzeln das richtige Vorzeichen bekommen¹⁾. Die sich ergebenden Kurven sind in Fig. 6 wiedergegeben. Man sieht, daß der Einfluß der Absorption mit steigender Reflexionsordnung wächst und vor allem, daß er besonders groß wird für die parallel schwingende Komponente in

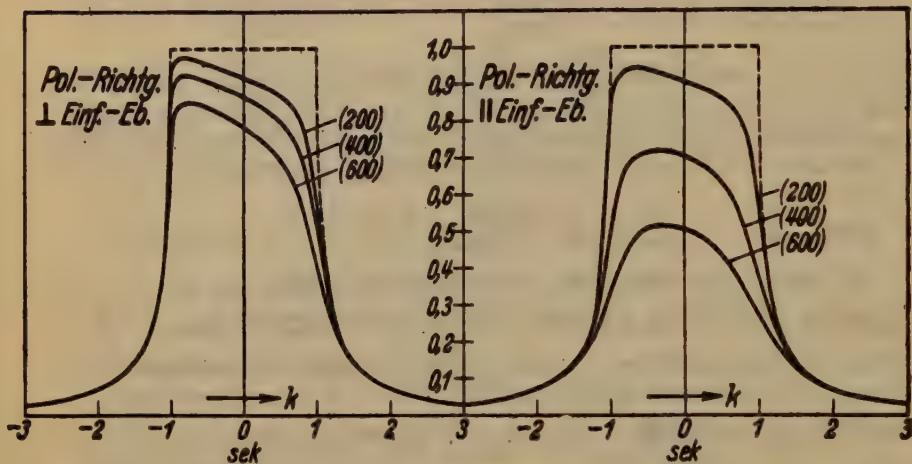


Fig. 6. Prinsche Reflexionskurven für die beiden Polarisationsrichtungen und die 3 gemessenen Reflexionsordnungen. Alle Kurven bezogen auf gleiche Breite des Totalreflexionsgebietes der gewöhnlichen dynamischen Theorie. (Polarisationsrichtung ist die Richtung der elektrischen Feldstärke.)

höherer Ordnung. Zu beachten ist, daß in allen sechs Kurven der Winkelmaßstab verschieden ist, da ja in allen die halbe Breite des Totalreflexionsgebietes der gewöhnlichen dynamischen Theorie gleich 1 gezeichnet ist. Diese hängt aber nach Gleichung (4) selbst noch von der Ordnung und der Polarisationsrichtung ab. Von letzterer nach dem dynamischen Polarisationsfaktor $(1 + |\cos 2\theta_0|)$. Die wiedergegebenen Kurven zeigen aber, daß die Absorption den Polarisations-einfluß auf das integrale Reflexionsvermögen noch mehr erhöht, also eine Annäherung an den kinematischen Polarisationsfaktor $(1 + \cos^2 2\theta)$ mit sich bringt.

Aus den Kurven wurde graphisch durch Planimetrieren das integrale Reflexionsvermögen ermittelt.

1) Herrn Dipl.-Ing. E. Schmid danke ich für seine Kontrolle der zahlenmäßigen Ausrechnung.

Auf ebenfalls ziemlich mühsame Weise läßt sich die Halbweite H der Doppelreflexion bestimmen durch graphische Auswertung der Gleichung (14) für die beiden Polarisationsrichtungen.

Die Werte für H (200) und R nach Darwin und Prins sind zusammen mit den experimentellen Werten für den künstlichen Kristall in Tab. VI eingetragen.

Tabelle VI. Reflexionsvermögen und Halbweiten des idealen Kristalls und Meßwerte vom künstlichen Kristall.

Ord- nung	H			Pol.	$\bar{R} \cdot 10^4$		$\frac{\bar{R}_{\text{Prins}}}{\bar{R}_{\text{Darw.}}}$	$\bar{R}_m' \cdot 10^4 = \frac{\bar{R}_\perp + \bar{R}_\parallel}{2} \cdot 10^4$		
	Darwin	Prins	exper.		Darwin	Prins		Darwin	Prins	exper.
(200)	4,2''	4,9''	7,1''	\perp	4,83	4,43	0,919	4,50	4,10	4,78
				\parallel	4,12 ₅	3,72	0,904			
(400)				\perp	1,72	1,48 ₅	0,865	1,207	0,992	1,05
				\parallel	0,693	0,488	0,714			
(600)				\perp	1,028	0,818	0,797	0,690	0,505	0,463
				\parallel	0,352	0,192	0,545			

Es zeigte sich also, daß die Absorptionsberücksichtigung die Übereinstimmung der Meßwerte am künstlichen Kristall mit der dynamischen Theorie noch wesentlich verbessert. Die relativ großen Abweichungen bei (400) und (600) sind beseitigt und die verbleibenden Abweichungen (+ 6% und - 8%)²⁾ können als innerhalb der Meßgenauigkeit liegend angesehen werden. Nur die Abweichung an (200) nach oben (17%) liegt sicher außerhalb der statistischen Fehlergrenzen, gerade dieser Wert wurde besonders oft und auf $\pm 2\frac{1}{2}\%$ genau reproduzierbar gemessen (s. o. S. 357). Über eine mögliche Deutung der Diskrepanz s. u. in der Diskussion (VII).

Zuletzt ist in Fig. 7 noch der stetige Verlauf der Intensitätswerte mit $\sin \vartheta$ für gerade Reflexe nach den verschiedenen Theorien mit den Meßwerten zusammen aufgetragen, um den beträchtlichen Unterschied zwischen beiden Extremfällen, Mosaik- und Idealkristall, und die im

1) Für die erste Ordnung, in welcher der 1. Kristall durchweg reflektiert, ist der Unterschied des Absorptionseinflusses zwischen den beiden Polarisationsrichtungen gering, so daß wir wie für die einfache Theorie mit unpolarisiert auf den 2. Kristall einfallendem Licht rechnen dürfen, wenn wir für den Vergleich an die experimentellen Werte die kleinen Polarisationskorrekturen (s. oben Tab. I) angebracht haben.

2) Zu den Unterschieden gegenüber den Angaben in der vorläufigen Mitteilung (Naturwiss. 22 (1934) 334) s. Nachtrag am Schluß.

Verhältnis hierzu recht befriedigende experimentelle Realisierung derselben vor Augen zu stellen.

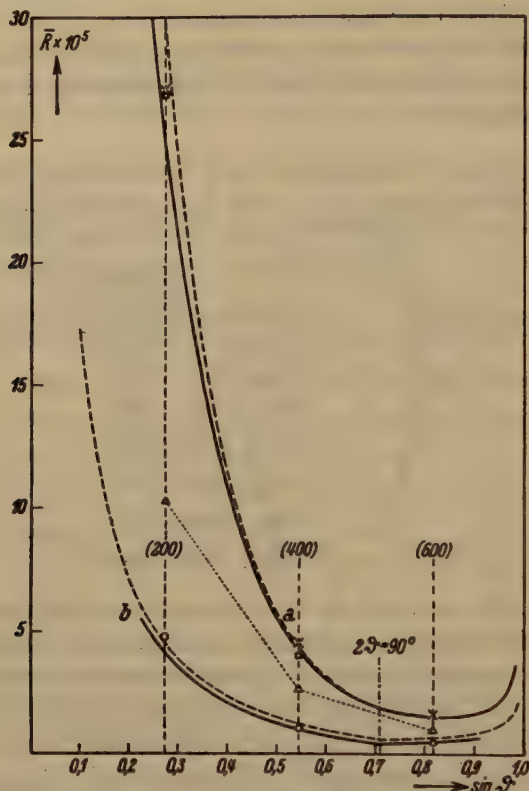


Fig. 7. Winkelabhängigkeit des integralen Reflexionsvermögens von Steinsalz für die geraden Reflexe der $Cu-K_{\alpha}$ -Linie ($1,54 \text{ \AA}$) und symmetrische Bragg-Reflexion¹⁾.

a) Für den Mosaikkristall, nach der kinematischen Theorie

— — — ohne Berücksichtigung von sekundärer Extinktion.
 — — — mit

b) Für den Idealkristall

— — — nach der gewöhnlichen dynamischen Theorie (Darwin-Ewald).
 — — — mit Absorptions-Berücksichtigung nach Prins.

Meßwerte:

○ für künstlichen Kristall, unberührte Spaltfläche,
 △ „ natürlichen „ „ „ „
 □ × „ „ „ „ geschliffen und poliert.

(□ Wagner-Kulenkampff, × Verfasser)

1) Wegen der kleinen Unterschiede in der Figur gegenüber der vorläufigen Mitteilung (l. c.) s. Nachtrag am Schluß.

Die Meßwerte für die unberührte Spaltfläche des natürlichen Kristalls liegen, wie zu erwarten, zwischen beiden Extremfällen, für den stärkeren Reflex (200), wo die Extinktion stärker ist, weiter von der »Mosaik«-Kurve entfernt als für die schwachen.

VII. Diskussion.

Die gute Übereinstimmung der Meßwerte für \bar{R} an dem künstlichen Kristall mit den von der dynamischen Theorie geforderten Werten zeigt, daß die einzelnen Kristallite des Kristalls dem »Idealkristall« recht nahe kommen, wenn auch die gefundene Reflexionsbreite den von der Theorie verlangten Wert etwas übersteigt. Dies kann jedoch, wie schon oben vermutet wurde, an einer Superposition der gefundenen Kurve aus mehreren nahe beieinanderliegenden Einzelmaximis liegen.

Der Kristall als Ganzes ist zwar nicht das, was man sich gewöhnlich unter einem »Ideal«-Kristall vorstellt, ein in seiner ganzen Ausdehnung regelmäßig gebauter Kristall. Vielmehr besteht er aus »Kristalliten« von ungefähr 10^{-2} — 10^{-1} cm und darüber Lineardimensionen, von denen jeder für sich so vollkommen ist, daß sich bei Röntgenreflexionen in ihm ein »dynamisch abgeschlossener« Zustand, ein Gleichgewichtszustand der Wechselwirkung ausbilden kann.

Die Einzelkristallite sind um Minuten gegeneinander geneigt, so daß bezüglich spektrometrischer Brauchbarkeit der Kristall durchaus nicht ideal ist, außer bei Verwendung eines sehr klein ausgeblendeten Bereichs reflektierender Oberfläche, oder für weiche Strahlung im Drehkristall-Spektrographen, wo Verbreiterung der Linien durch Mosaikstruktur nur infolge der Kleinheit der Bauelemente, nicht infolge ihrer Verschwenkung oder der Eindringungstiefe verursacht sein kann.

Das Vorhandensein einer optisch feststellbaren Verwerfung der Spaltfläche, einer Aufteilung in kleine, aber makroskopische Einzelbereiche, die wir »Kristallite« nannten, sagt, wie die hier berichteten Versuche zeigen, über das Vorhandensein einer wirklichen Mosaikstruktur gar nichts aus.

Die Kristallite haben fast immer eine unregelmäßige Form mit gekrümmter Oberfläche. Dies läßt sich sehr schön sehen mit der interferometrischen Methode zur Sichtbarmachung der Unregelmäßigkeiten von Kristalloberflächen, die Siegbahn¹⁾ ausgearbeitet hat. Wenn man die von ihm wiedergegebenen Aufnahmen von Calcit und Steinsalz vergleicht, glaubt man zu verstehen, warum Calcit im allgemeinen »idealer« reflek-

1) Siegbahn, M., Ark. Matem., Astr. och Fysik 28 A (1932) Nr. 12.

tiert als Steinsalz. Und doch hat eine von meinem Steinsalz nach derselben Methode gewonnene Aufnahme (wiedergegeben in Fig. 8) ganz das gleiche Aussehen wie die Steinsalzaufnahmen von Siegbahn, deren eine ja auch von einem künstlichen Kristall stammt. Allerdings war der von mir benutzte natürliche Kristall in seiner Oberfläche so schlecht, daß solche Interferenzaufnahmen sich von ihm fast überhaupt nicht gewinnen ließen.



Fig. 8. Interferenzaufnahme nach Siegbahn von der Oberfläche des künstlichen Kristalls. Streifen gleicher Dicke der Luftschicht zwischen Kristall und einer Planglasfläche, aufgenommen mit der grünen Hg-Linie in senkrechter Inzidenz. Die Streifen sind direkt »Höhenlinien« der Kristalloberfläche. (Vergrößerung $2,5 \times$.) Die schärfsten gewonnenen Reflexionskurven stammen aus dem am Rand angemarkten Bereich.

Eine Spaltung oder ein Bruch des Kristalls erfolgt nie nach einer Oberfläche der Kristallite, sondern diese werden immer gespalten. Es ist sehr wohl denkbar, daß wirkliche Mosaikstruktur eine ganz andersartige Aufteilung darstellt, etwa nach den Würfelflächen selbst oder sonstigen strukturell bedingten Flächen.

Dreierlei Störungen im regelmäßigen Aufbau eines Kristalls sind nun nach allem anzunehmen:

1. Makroskopische Verwerfung. Optisch feststellbare Aufteilung in »Kristallite« von mehr als 10^{-3} — 10^{-2} cm Größe. Das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein dieser Unterteilung kann nur den Gesamtwinkelbereich, nicht aber die Intensität der Reflexionen mitbeeinflussen (wenigstens für weiche Strahlen, s. u.).

2. Wirkliche Mosaikstruktur, Verwerfungen gleicher oder verschiedener Art, mit viel feinerer Aufteilung in Blöcke von 10^{-7} — 10^{-4} cm Größe²⁾, deren Vorhandensein oder Nichtvorhandensein hauptsächlich die

2) Ab 10^{-3} — 10^{-4} cm beginnt die primäre Extinktion abzunehmen und die durch das kinematische Auflösungsvermögen bedingte Reflexionsbreite des Einzelkriställchens die Größenordnung von Sekunden anzunehmen.

Röntgen-Intensitätsgesetze bestimmt. Grenzfall ist der »ideale« Mosaikkristall, bei dem die Blöcke entweder sehr stark verschwenkt und $< 10^{-5}$ cm oder auch nur extrem klein, $< 10^{-6}$ cm sind.

3. Die Smekalschen¹⁾ Lockerstellen. Diese würden eine Aufteilung in ideale Bereiche von der Größe 10^4 — 10^6 Bausteinen, also etwa 10^{-6} cm Lineardimensionen bedeuten, für alle Kristalle, ideal und nicht ideal reflektierende. Da eine wirkliche Mosaikstruktur, mit Bereichen solch geringer Größe, sämtliche Röntgenlinien auf die Größenordnung von Bogengraden verbreitern würde, kann es sich hierbei nur um Unterbrechungen der kohärent zusammenhängenden Gitterbereiche durch Poren handeln. Die Poren dürfen Neigung und Abstand der Netzebenen nicht stören. Wie Smekal²⁾ selbst betont, sollen die Lockerstellen in keinem Zusammenhang mit der röntgenmäßig festgestellten Mosaikstruktur stehen.

Selbstverständlich können 1) und 2) ineinander übergehen. Aber wie unsere Versuche zeigen, kann 1) unabhängig von 2) auftreten. Und wahrscheinlich auch 2) unabhängig von 1), denn es gibt wohl auch optisch einwandfreie Spaltflächen von Mosaikkristallen³⁾.

Eine kleine Einschränkung bleibt noch zu erwähnen: Es ist nicht zu erwarten, daß der von mir benutzte Kristall auch bei Verwendung von harter Strahlung ideal reflektiert. Bei der Cu-Strahlung ist die Eindringungstiefe in den Kristall allein wegen der Absorption weniger als $\frac{1}{10}$ mm, so daß bei der Größe der idealen Bereiche die Wahrscheinlichkeit sehr gering ist, daß ein Strahl bis zu einem tiefer gelegenen Kristalliten eindringen kann. Könnte er das, bei härterer Strahlung, so würde er von diesem tieferen Kristalliten der gegen den oberen etwas verdreht liegt, unter einem Winkel reflektiert, wo er von dem oberen gerade durchgelassen wird. Man hätte dann den etwas eigenartigen Fall, daß, obwohl die Einzelkristallite nach den Formeln für den ausgedehnten idealen Kristall reflektieren, das Reflexionsvermögen des ganzen Kristalls über dem des Einzelkristalliten liegt. Vielleicht könnte hierin die Deutung der Abweichung der Intensität des (200)-Refl. nach oben liegen. Bei dem kleinen Glanzwinkel dieses Reflexes (15°) wird ein gewisser Bruchteil der auftreffenden Strahlung zwar nicht zu tiefer gelegenen Kristalliten eindringen, aber ganz in der Nähe der Oberfläche von einem Kristalliten in einen benachbarten übertreten und so von beiden nacheinander unter etwas verschiedenem Winkel reflektiert werden.

1) Smekal, S. A., Handbuch der Physik. 2. Aufl. Bd. XXIV, 2.

2) Smekal, A., l. c., s. Z. 40 C.

3) s. Kirkpatrick und Ross, l. c.

Jedenfalls dürften die mitgeteilten Versuche den Beweis erbracht haben, daß der Mosaikcharakter für das Steinsalz keine wesentliche Eigenschaft ist und es ist gut denkbar, daß sich durch Verbesserung der Züchtungsbedingungen die idealen Bereiche vergrößern, die makroskopischen Verwerfungen verringern oder ganz vermeiden lassen.

Die Vereinigung der Freunde der Technischen Hochschule Stuttgart ermöglichte in dankenswerter Weise die Anschaffung der zur Kristallzüchtung verwandten Platingeräte. Herrn Prof. Dr. P. P. Ewald danke ich herzlichst für viele wertvolle Anregungen und stetes förderndes Interesse.

Stuttgart, Institut für theoret. Physik der Techn. Hochschule
Januar 1934.

Eingegangen den 1. Februar 1934.

Nachtrag bei der Korrektur, Juni 1934.

Nach Absendung des Manuskripts wurden an polierten Kristall-exemplaren verschiedenster Herkunft mit allen Vorsichtsmaßregeln nochmals Messungen des integralen Reflexionsvermögens von (200) und (600) ausgeführt, die die zuerst gefundenen Meßwerte wiederholt sehr gut reproduzierten. Anlässlich dieser Messungen stellte sich eine kleine Fehlerquelle heraus, die eine Korrektur der am künstlichen Kristall gemessenen \bar{R} -Werte von (400) und (600) um ungefähr 8% nötig macht¹⁾. Mit den neuen und verbesserten Mittelwerten aus allen Messungen einschließlich der neuen sind bei der Korrektur die Tabellen und Fig. 7 berichtigt worden.

1) Es ist dies ein schwacher W -Belag auf der Anode der Röntgenröhre. Der vom 1. Kristall reflektierte Strahl enthält so ausser $Cu-K_\alpha$ (1,54 Å) die benachbarte Linie $W-L_\alpha$ (1,48 Å). Diese wird wohl in der (1, - 1)-Stellung des Doppelspektrometers vom 2. Kristall zugleich mit $Cu-K_\alpha$ reflektiert, dagegen in den (1, - 2)- und (1, - 3)-Stellungen reicht infolge der dabei auftretenden Dispersion der Drehbereich nicht aus, um sie mit zu erfassen, während sie andererseits bei Messung der auf den 2. Kristall einfallenden Leistung voll mitgemessen wird. Um ihren Anteil, 8%, ist also das gemessene Reflexionsvermögen zu erhöhen. Die gleiche Korrektur erfordert am polierten Kristall (600), nicht dagegen (400), da hier der beim polierten Kristall notwendige größere Schwenkbereich zu einer Miterfassung der $W-L_\alpha$ -Linie ausreicht.

Außerdem wurden die theoretischen \bar{R} -Werte und Kurven, die vorher unter Benützung der James-Firthschen experimentellen Atomfaktorwerte¹⁾ berechnet waren, mit den wohl gesicherteren theoretischen Atomfaktoren von Hartree²⁾ (s. Tab. III) Neuberechnet und in den Tabellen und Fig. 7 ebenfalls geändert, wodurch sich dann auch der Anschluß der durch die obigen Messungen nochmals bestätigten Meßwerte vom polierten Kristall an die Kurve für den Mosaikkristall wesentlich verbesserte.

Diese Änderungen sind der Grund für die kleinen Unterschiede zwischen den zahlenmäßigen Angaben in dieser Arbeit und in der vorläufigen Mitteilung³⁾.

Berechnet man umgekehrt die aus den vorliegenden Messungen folgenden Atomfaktorwerte $F_{Na+Cl}^{290^\circ}$, so ergeben sie sich in befriedigender Übereinstimmung mit den Hartreeschen und den von Bearden⁴⁾ mit

Tabelle VII. Vergleich verschiedener Werte für $F_{Na+Cl}^{290^\circ}$.

			Bragg James Bosan- quet	Havig- hurst	James Firth	Bren- tano	Bearden		Ver- fasser	Theoretisch Hartree (s. Tab. III)	
		Absolut oder Relativ	A		A		A		A	Korrigiert für Nähe der Cl-K- Kante ¹⁾	
		Einkristall oder Pulver	E		E		E		E		
Ord- nung	sin θ/λ		P		P		P				
		λ	0,62	0,71	0,71	1,54	0,71	0,71	1,54	$\lambda \ll \lambda_k$	$\lambda/\lambda_k = 0,35$ $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$
(200)	0,178		19,55	20,8	20,65	22,6	20,0	20,0	20,85	19,75	20,06
(400)	0,355		11,10	11,60	11,60	11,60	11,95	12,55	12,67	12,02	12,27 ₅
(600)	0,533		6,56	6,69	6,89	6,46	6,68	7,43	7,84	7,35	7,56
F(200) / F(600)			2,98	3,12	2,99	3,50	2,98	2,69	2,65	2,68	2,65

1) James, R. W. und Firth, E. M., l. c.

2) Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. Hartree bleiben die Änderungen der Atomfaktorwerte F_{Na+Cl} infolge seiner Neuberechnung der Ladungsverteilung für Cl^- (Hartree, D. R., Proc. Roy. Soc. 141 (1933) 282) unterhalb 1%.

3) Renninger, M., Naturwiss. 22 (1934) 334.

4) Bearden, J. A., Physic. Rev. 29 (1927) 20. Werte aus Figur entnommen.

5) Hönl, H., l. c.

6) Nach Angabe des Verfassers angeglichen an BJB für $\sin \theta/\lambda = 0,25$. Die F -Werte von Havighurst und von BJB stimmen allerdings auch für dieses $\sin \theta/\lambda$, wie aus der Tabelle ersichtlich, nicht genau überein.

7) Angeglichen an James-Firth für $\sin \theta/\lambda = 0,4$.

Pulvermessungen gefundenen, dagegen mit beträchtlichen Abweichungen gegenüber den von Bragg, James, Bosanquet¹⁾, James-Firth²⁾ und Bearden³⁾ an Einkristallen und von Havighurst⁴⁾ und Brentano⁵⁾ an Pulver gemessenen Werten, die alle steiler mit $\sin \theta/\lambda$ abfallen. Die vorstehende Tabelle gibt einen Überblick.

Als weiteres Ergebnis der inzwischen erfolgten Messungen bleibt noch anzuführen, daß an künstlichen Kristallen polierte Spaltflächen genau dieselben \bar{R} -Werte liefern wie an natürlichen, d. h. daß das Polieren auch bei den ersteren praktisch idealen Kristallen quantitative Annäherung an den Mosaikkristall mit sich bringt.

1) Bragg, W. L., James, R. W., Bosanquet, C. H., l. c. Angegebene Werte sind gewonnen durch Interpolation aus den bei *BJB* verzeichneten und Multiplikation derselben mit dem von den Verfassern angesetzten damals noch

falschen Temperaturfaktor $e^{-\frac{B}{2} \sin^2 \theta}$ ($B = 4,12$).

2) James, R. W. und Firth, E. M., l. c.

3) Bearden, J. A., *Physic. Rev.* **29** (1927) 20. Werte aus Figur entnommen.

4) Havighurst, R. J., *Physic. Rev.* **28** (1926) 869.

5) Brentano, J., *Philos. Mag.* **4** (1927) 620.

A Theory of the Plasticity of Crystals.

By

G. I. Taylor in Cambridge (England).

(With 2 figures.)

It seems to be universally admitted that the strength and plastic properties of metallic crystals and of rock salt are structure-sensitive properties so that they probably depend in some way on the existence of faults or irregularities in crystal structure. Up to the present all attempts to find out what the connection is seem to have been directed to finding a theoretical value for the breaking strength or elastic limit and connecting it with some hypothetical kind of mosaic structure. When the experimental data are considered it is at once obvious that in many cases, particularly with cubic metals and rock salt, the elastic limit is very sensitive to small quantities of impurity and to the thermal and mechanical history of the crystal. When the crystals are well annealed the elastic limit is usually very small compared with the strength which they ultimately attain after considerable plastic distortion. The breaking stress of the most plastic metallic crystals is merely the stress at which a tensile specimen becomes unstable so that all stretching concentrates at any spot where it happens to be thinnest. It depends essentially on the amount of plastic distortion which has taken place.

Even in cases like that of rock salt in air at room temperature plastic distortion occurs before breakage. Any search therefore for a direct connection, independent of the amount of plastic strain, between mosaic structure and strength must lead in a contrary direction to that indicated by the experimental evidence.

Examination of the experimentally determined plastic stress-strain relations for cubic metals like copper or aluminium seems to show that the elastic limit is very low indeed but that very small amounts of distortion cause large increases in strength. As the amount of distortion increases the stress necessary to produce a further distortion goes on increasing but the rate of increase in strength with plastic strain continually decreases. The plastic stress-strain curves in general resemble the parabolas $S = \text{constant} \times \sqrt{s}$ where S is the stress and s the total plastic strain since the crystal was in a fully annealed condition. Recent experiments by Thiele¹) have shown that when rock salt crystals are

1) Thiele, W., Z. Physik 75 (1932) 763.

very thoroughly annealed the plastic stress-strain relations approach a standard form for any given temperature which is very similar to that obtained with metals, though unannealed crystals exhibit extreme variability in this respect. It seems to me therefore that experimental evidence points to the possibility of a direct connection between mosaic structure and the plastic stress-strain relationship, but not directly between mosaic structure and the strength.

Up to the present no one seems to have considered either the geometrical nature or the magnitude of the plastic strain in connection with the strength so that it is not surprising that very little progress has been made towards understanding the strength of plastic crystals.

It is only possible to take account of the plastic strain in connection with some definite theory concerning the physical nature of a work-hardened or plastically strained crystal. Several qualitative theories have been proposed but none of them take any account of the factor which experiment shows to be the most important namely the amount of strain. In the following pages an attempt is made to supply a theory giving a picture of a plastically strained crystal which is capable of quantitative interpretation.

The simplest type of plastic strain observed on a macroscopic scale consists of a translation or shear parallel to a crystal plane and in a crystal direction. The fact that this translation preserves this crystallographic direction even when the amount of shear is large can, I think, only be explained by supposing that the greater part at any rate of the deformation is due to a combination of simple jumps or stability interchanges in which one plane of atoms moves through one lattice spacing relative to its immediate neighbour so that the perfect crystalline order is reformed. In order that plastic distortion may occur atoms must in some way jump the potential barriers which surround them when they form part of a perfect crystal structure. Unless they fall into the next available place along that crystallographic axis which is the line of slip on the macroscopic scale it is very difficult to understand why the relative displacement of two atoms which were originally neighbours should be parallel to this crystallographic axis.

Jumps of the kind just described would transform the block of atoms represented diagrammatically in (a) fig. 1 into the configuration (c). It is clear however that the whole strain cannot be regarded as compounded of movements of this kind because the transformations from (a) to (c) in fig. 1 leaves the crystal with its properties unchanged.

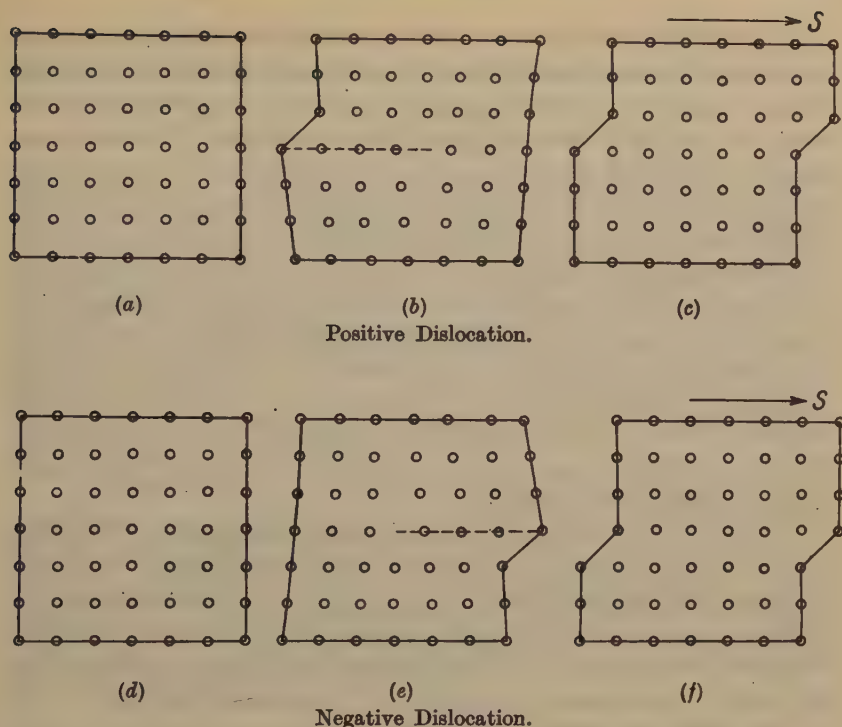


Fig. 1.

If the jump is supposed to take place not over the whole but only over a portion of any plane, the macroscopic strain which is observed would still be accounted for as a combination of such translational movements over limited areas and now the strained crystal would be different from the original unstrained crystal because it would contain lines which will be called "dislocations" where the portions of planes which have slipped are divided from those which have not. The diagram (b) fig. 1 represents the arrangement of atoms in such a dislocation. Here it is represented as two dimensional so that the dislocation is marked by a point instead of by a line on the plane of slip as it would be in three dimensions.

One of the chief difficulties in considering slipping as an atomic phenomenon occurring simultaneously over all atoms in a plane is that shearing forces comparable in order of magnitude with the elastic moduli of the crystal would be necessary in order to displace one plane relative to its neighbour to the position of unstable equilibrium from which the

atoms would fall into their new stable positions. This difficulty does not arise when the area over which the translational glide has occurred is limited, because the process can then be regarded as a spreading of these areas, one atom at a time, owing to thermal agitation. The conception proposed is therefore that the centres of dislocation move along the slip planes atom by atom in jumps which carry the atom over a very low potential barrier from one position to another. It may be supposed that in a perfect crystal structure under no external stress the centres of dislocation are freely mobile, provided the temperature is high enough, being able to jump back and forth along a crystallographic plane of slip. The application of even the smallest stress will then cause the jumps which relieve stress to occur more frequently than those in the reverse direction. Thus if the temperature is sufficiently high the centres of dislocation will travel along the slip planes under the action of any shear stress however small it may be.

It will be observed that in two-dimensions dislocations are of two types which will be called positive and negative respectively. They are represented as configurations (b) and (c) in fig. 1. In a positive dislocation (b) a row of atoms of given length immediately above the centre of the dislocation contains one more atom than the same length of a row below the centre. In a negative dislocation (c) the reverse is the case.

The action of a shear stress S in the direction indicated in fig. 1 will cause a positive centre to migrate to the right and a negative centre to the left. The result of the passage of a dislocation across the block from side to side is identical in the two cases namely the shift of the upper half of the crystal block one atomic spacing to the right relative to the lower half.

We may visualise the process of plastic strain as consisting in the generation of pairs of positive and negative dislocations which separate under the action of the applied shear stress, the positive ones moving to the right and the negative ones to the left or vice versa.

We may now examine the consequences of the assumptions (a) that the strain is of the nature described above, and (b) that the dislocations will migrate freely under the influence of any shear stress however small which has a component parallel to the plane of slip.

Each centre of dislocation is itself the centre of a field of elastic strain. To find in detail the stresses very close to the centre of the dislocation it would be necessary to determine the actual positions of the atoms from some assumed law of force between them, but at distances more than a few lattice spacings the theory of dislocations in an elastic medium

must apply. If the plane of slip is taken as the axis of x , and if λ is one lattice distance along the slip plane, the three components of stress are¹⁾

$$X_x = -\frac{\mu\lambda y}{\pi(x^2 + y^2)}, \quad Y_y = \frac{\mu\lambda y}{\pi(x^2 + y^2)}, \quad X_y = \frac{\mu\lambda x}{\pi(x^2 + y^2)},$$

where x and y are the coordinates of the point considered the centre of the dislocation being taken as origin, and μ is the coefficient of rigidity; thus on a plane parallel to the slip plane the shear stress is X_y . Considering two centres, the shear stress at each due to the presence of the other will, according to assumption (b), cause them to migrate along their respective slip planes. In this way we may see that two positive or two negative centres will repel one another while a positive and negative centre will migrate into such a position that the line joining them is perpendicular to the slip planes.

If a shear stress S is applied to a perfect crystal which contains only one dislocation this dislocation will migrate and will continue to migrate as long as S is applied, even when S is very small. On the other hand if the crystal contains one positive and one negative dislocation in equilibrium on two slip planes distant h apart, the application of a positive shear stress S will cause the positive dislocation to move to the right and the negative one to the left until

$$S = \mu\lambda d/\pi(d^2 + h^2), \quad (1)$$

where d is the projection of the line joining the centres on the slip plane. Since the maximum value of $d/(d^2 + h^2)$, as d varies, is $1/2h$, the maximum value of S is $\mu\lambda/2\pi h$. If therefore $S < \mu\lambda/2\pi h$ the two dislocations will merely be displaced to new positions of equilibrium, but if $S > \mu\lambda/2\pi h$ the two centres will escape from their mutual reaction and will continue to migrate away from one another as long as the shear stress is maintained. In other words plastic strain will only occur if $S > \mu\lambda/2\pi h$.

Consider now the whole process of slipping and suppose that at any stage N pairs of centres of dislocation per unit area (i. e. N lines of dislocation per unit volume) have been separated, migrating in opposite directions along slip planes till the average distance apart of any pair is L . If the dislocations are distributed evenly through the volume of the crystal the distance of each from its nearest neighbour of opposite sign is proportional to N^{-1} . We may assume therefore that the ap-

plication of a shear stress $S > \frac{c\mu\lambda\sqrt{N}}{2\pi}$ would cause the centres of dis-

1) Timpe, Göttingen Diss. Leipzig 1905.

location to migrate past one another. Here c is a numerical factor of order of magnitude unity. The shear stress necessary for plastic deformation is therefore

$$S = c\mu\lambda\sqrt{N}/2\pi. \quad (2)$$

It is not possible to calculate the actual value of c without making special assumptions regarding the distribution of the centres of dislocation. I have calculated for instance the particular case of a cubic arrangement in which centres of dislocation of opposite sign lie on two interpenetrating cubic lattices. In this case I find

$$S = 0.174\mu\lambda\sqrt{N}$$

so that

$$c = (.174) 2\pi = 1.1. \quad (3)$$

Next consider the plastic strain s . The motion of one dislocation across a cube whose sides are of unit length causes the upper part of the cube to shift through a distance λ relative to the lower part. The shear strain s is defined as the lateral translation of the top of a unit cube relative to its base. The separation of a single pair of dislocations in a unit cube to distance L apart therefore give rise to an element of strain $\delta_s = \lambda L$ and N such pairs give rise to a strain

$$s = N\lambda L. \quad (4)$$

Combining (2) and (4) it will be seen that

$$\frac{S}{\mu\sqrt{s}} = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{\lambda}{L}} = 0.16c \sqrt{\frac{\lambda}{L}}. \quad (5)$$

The remarkable formula (5) is derived from two considerations only (1) the conception of the nature of strain which is forced on us by the observed macroscopic relationship between plastic strain and crystallographic axes and (2) the assumption that the special singularity which is called a dislocation is freely mobile in a perfect crystal on one crystallographic plane, called a slip plane, provided the temperature is sufficiently high. The condition of free mobility seems to necessitate that the dislocation is situated in a region where the atoms are perfectly well ordered in a regular lattice. It seems justifiable to suppose therefore that the dislocations would be unable to pass through places in the crystal where the structure is not perfect. Such places might be pores (Smekal), a super — structure (Zwicky) or boundaries of the blocks of a Darwin type of mosaic or interlineage boundaries (Buerger). The exact nature of the faults is immaterial in the present theory; all that is

essential is that the distances between the fault, shall in some way determine the length L which is a "mean free path" for dislocations.

If L is determined by the distance between faults in the structure it should not depend on the amount of the strain so that L might be expected to be constant while S and s vary. In that case the relation (5) gives a theoretical relationship between S and s , namely $S \propto \sqrt{s}$. The (S, s) curves should therefore be parabolas.

Measurements have been made with single crystals of aluminium, copper, gold and rock salt. The metals slip on one plane so that the (S, s) curves can be found, and in each case a parabola passes close to the observed points¹⁾. The values of $S/\mu\sqrt{s}$ corresponding with the nearest parabola to the observed points are given in col. 3 of table 1. The theory therefore which was designed to account for the observed mode of distortion of metallic crystals also accounts for the plastic stress-strain relationship. So far as I know no other theory of the strength of crystals has yet been devised which accounts even approximately for the very large increase in resistance to distortion which occurs when a metal is deformed from an initially well annealed condition.

Rock salt slips in the direction $[110]$ and on the planes (110) and it can be shown that the shear stress is always identical on two such planes so that double slipping is always to be expected. Taking the case of a rod of rock salt cut so that its longitudinal axis is in a direction $[100]$ if $\delta\varepsilon$ is a change in extension corresponding to slips of total amount δs

$$\frac{\delta\varepsilon}{1+\varepsilon} = \frac{\delta s}{\sqrt{2}} \text{ and } P = 2S, \text{ where } P \text{ is the tensile stress in the specimen.}$$

S/\sqrt{s} is therefore equal to $P/2\sqrt{2 \log(1+\varepsilon)}$ where $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$, l being the length and l_0 the initial length of the specimen. Hence in order to apply (5) to rock salt it is necessary to express it in the form

$$P/\mu \sqrt{\log(1+\varepsilon)} = \frac{2\sqrt{2}}{2\pi} \sqrt{\frac{\lambda}{L}}. \quad (6)$$

To compare (6) with experiment it is necessary to use observations made with very thoroughly annealed rock salt. Such observations have been made by Thiele²⁾ at various temperatures and his results are shown in fig. 2 where values of P are shown for various values of 100ε . Since the maximum value of ε in these experiments was 0.035, $\log(1+\varepsilon)$

1) In the case of copper single crystals the agreement is not good, but the load-extension curves for polycrystalline copper rods are very nearly parabolic.

2) Thiele, W., (l. c.)

is indistinguishable from ϵ so that formula (6) is true Thiele's load-extension curves should be parabolas. Appropriate parabolas have been inserted in fig. 2 and it will be seen that the agreement with theory is remarkable.

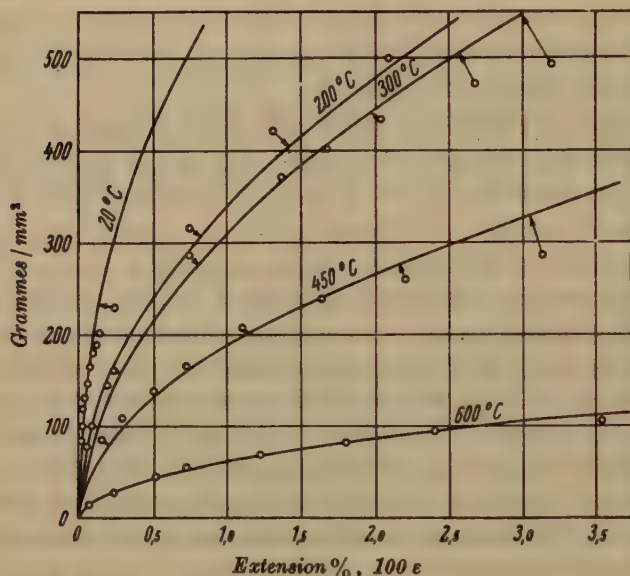


Fig. 2.

Calculation of L and Comparison with Systems of Faulting in Crystals.

The agreement between theory and experiment in regard to the form of the plastic stress-strain curve makes it possible to use the observed constant values of S/\sqrt{s} or $P/\sqrt{\log(1+\epsilon)}$ obtained experimentally in order to find from (5) or (6) the value of L .

In table 1 are given the data for *Cu*, *Al*, *Au* and *Fe* for all of which (S, s) curves have been determined experimentally. The values of μ taken from physical tables are given in col. 2 and the values of $S/\mu\sqrt{s}$ obtained by fitting the best parabola to the observed (S, s) curve is given in col. 3. The values of λ given in col. 4 are the appropriate atomic distances along the direction of slip and are obtained from X-ray data. The values of Lc^{-2} calculated from (5) are given in col. 4 and the values of L found by taking $c = 1 \cdot 1$ are given in col. 5.

In table 2 similar data are given for rock salt. The values of $P/\sqrt{\log(1+\epsilon)}$ taken from the appropriate parabolas of fig. 2 are given

in col. 2. The values of Lc^{-2} calculated from (6) are given in col. 3 and the values of L found by taking $c = 1 \cdot 1$ are given in col. 4.

Table I. Metals at room temperatures.

Formula (5) may be written $Lc^{-2} = \frac{\lambda}{4\pi^2} \left[\frac{S}{\mu \sqrt{s}} \right]^{-2}$

	$\mu \times 10^{-11}$	$S/\mu \sqrt{s}$	λ (cm.)	Lc^{-2} (cm.)	L (cm.) ($c = 1 \cdot 1$)
<i>Cu</i>	4.5	4.94×10^{-3}	2.55×10^{-8}	1.7×10^{-4}	2.0×10^{-4}
<i>Al</i>	2.6	1.46×10^{-3}	2.86×10^{-8}	3.1×10^{-4}	3.8×10^{-4}
<i>Au</i>	2.8	1.61×10^{-3}	2.87×10^{-8}	2.8×10^{-4}	3.4×10^{-4}
<i>Fe</i>	8.3	2.4×10^{-3}	2.47×10^{-8}	1.1×10^{-4}	1.3×10^{-4}
At—185° C <i>Al</i>	2.6	2.53×10^{-3}	2.86×10^{-8}	1.1×10^{-4}	1.3×10^{-4}

Observed spacing of faults: Bismuth 1.4×10^{-4} cm.
 Zinc and Cadmium 0.8×10^{-4} cm. }
 Iron 0.25×10^{-4} cm. }
 Copper 1.5×10^{-4} cm. }

Table II. Rock salt $\mu = 1.3 \times 10^{11}$, $\lambda = 3.98 \times 10^{-8}$.

(6) may be written $Lc^{-2} = 2\pi^{-2} \lambda \mu^2 \left[P/\sqrt{\log(1+\epsilon)} \right]^{-2} = 1.36 \times 10^{14} \left[P/\sqrt{\log(1+\epsilon)} \right]^{-2}$

Temp.	$P/\sqrt{\log(1+\epsilon)}$ gm mm. ²	Lc^{-2} (cm.)	L ($c = 1 \cdot 1$) (cm.)
20°	6.0×10^{-3}	$3 \cdot 9 \times 10^{-4}$	4.7×10^{-4}
200°	3.4×10^{-3}	1.17×10^{-3}	1.4×10^{-3}
300°	3.0×10^{-3}	$1 \cdot 5 \times 10^{-3}$	1.8×10^{-3}
450°	1.9×10^{-3}	$3 \cdot 8 \times 10^{-3}$	4.6×10^{-3}
600°	0.6×10^{-3}	$3 \cdot 8 \times 10^{-3}$	4.6×10^{-3}

Observed spacing of faults, 2×10^{-4} cm.

Note in applying the formula it must be remembered that 1 gm/mm.² = 9.81 $\times 10^4$ C.G.S.

It will be seen from the two tables that in all these cases at room temperature L is of order of magnitude 10^{-4} cm. We may now make a comparison with existing data concerning the spacing of faults in crystals. In the case of bismuth Goetz¹⁾ found regular lines spaced 1.4×10^{-4} cm. apart. When zinc or cadmium²⁾ are deposited from vapour they form a system of plates 0.8×10^{-4} cm. thick. Etching pits in iron³⁾ seem to point to the existence of a block structure with sides of length 0.25

¹⁾ Goetz, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 16 (1930) 99.

²⁾ Straumanis, Z. physik. Chem. (B) 13 (1931) 346; 19 (1932) 63.

³⁾ Belaiew, Proc. Roy. Soc. London (A) 108 (1925) 295.

$\times 10^{-4}$ cm. A micro photograph to which Zwicky¹⁾ refers shows a structure in copper with spacing about 4.5×10^{-4} cm.

From X-ray data Darwin, Bragg and James²⁾ concluded that the linear dimensions of the elements of their mosaic are in the case of rock salt greater than 0.5×10^{-4} cm. From the work of Siedentopf³⁾ on the diffusion of vapour of alkali metals into rock salt Smekal⁴⁾ considered that the average distance apart of "Lockerstellen" or loose places in the structure of rock salt is about 2×10^{-4} cm. These data are collected together for comparison with L at the ends of tables 1 and 2.

It will be seen that at room temperatures the mean free path L of the dislocations in a crystal which is undergoing plastic strain is of the same order of magnitude as the estimates which have been made by microscopic observation of the spacing of faults in the structure.

Though they are of the same order of magnitude the calculated values of L at room temperatures are rather greater than the spacing of surface faults or marks which have been observed. This difference increases greatly as the temperature rises and gives rise to the possibility that all parts of the internal fault surfaces are not equally opaque to dislocations. At high temperatures the proportion of the fault surfaces which is opaque to the passage of dislocations might be expected to be less than at low temperatures and if this were the case the increase in L would be explained. This question is subjected to analysis in a paper which I expect to publish shortly. In the case of aluminium for which the (S , s) curves have been determined⁵⁾ down to the temperature -185°C formula (5) gives $L = 4.3 \times 10^{-4}$ cm. (see table 1) so that at this temperature L is very close to the observed spacing of faults in copper, bismuth and zinc.

Summary.

The fact that the macroscopic distortion of metallic crystals is a shear parallel to a crystal plane and in a crystal direction and the fact that this remains true even when the distortion is large shows that the plastic strain must be chiefly due to the sliding of one plane of atoms over its immediate neighbour in such a way that the perfect crystal structure is reformed after each atomic jump. It is supposed that slip-

1) Photograph plate 1 of Brown Boveri Review for Jan. 1929.

2) Darwin, Bragg and James, *Philos. Mag.* 1926, 897.

3) Siedentopf, *Physik. Z.* 6 (1905) 855.

4) Smekal, *Physik. Z.* 26 (1925) 709.

5) Boas and Schmid, *Z. Physik* 71 (1931) 713.

ping occurs over limited lengths L of the slip plane, and it is shown that this type of plastic strain necessarily gives rise to elastic stresses near the two dislocations which occur at the two ends of each of these lengths L .

It is then shown that the assumption that such dislocations will migrate through the crystal, owing perhaps to temperature agitation, under the influence of even the smallest shear stress leads to a definite picture of the mechanics of plastic distortion. This theory of strain-hardening is expressible in quantitative form and gives a parabolic relationship between stress and plastic strain, namely $S/\mu\sqrt{s} = K\sqrt{\lambda/L}$. This expression is in good agreement with the results of experiment in the cases of metals which crystallise in the cubic system and in the case of rock salt.

The observed parabolic relationship is then used in connection with the formula to determine L which is found, at room temperatures, to be of order of magnitude 10^{-4} cm. This is of the same order of magnitude as the observed spacings of faults in metals and rock salt. According to this theory the part played by the system of faulting or mosaic structure is to limit the free motion of centres of dislocation. The actual strain takes place inside the "blocks" of the mosaic structure and the crystallographic nature of the faults i. e. whether they are boundaries of dendrites, a super structure or merely "pores" is immaterial from the point of view of the theory.

Received February 12th, 1934.

Zur Theorie der Realkristalle.

Von

Adolf Smekal in Halle (Saale.)

Der freundlichen Einladung von Herrn Niggli, am vorliegenden Sonderhefte mitzuwirken, versuche ich durch einige Bemerkungen nachzukommen, die an Stelle eines selbständigen Beitrages einen Hinweis rechtfertigen mögen auf den ersten Versuch einer zusammenfassenden Behandlung von Problemen der Realkristalle, den ich unter der Überschrift »Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle« im kürzlich erschienenen Band XXIV/2 der Neuauflage des Handbuches der Physik¹⁾ geschrieben habe.

1. Theorie der Realkristalle und allgemeine strukturempfindliche Kristalleigenschaften.

Das Bewußtsein, daß die wirklichen Kristalle neben den faszinierenden Regelmäßigkeiten ihrer Tracht sowie ihrer äußeren oder inneren Baueigenschaften, auch nicht wenig überraschende Unregelmäßigkeiten besitzen, scheint vom Beginn der wissenschaftlichen Behandlung des Kristallzustandes an bestanden zu haben²⁾. Die Gesetzmäßigkeit derartiger Unregelmäßigkeiten wurde zunächst für bestimmte Stoffe und Eigenschaften gesondert erkannt und gedeutet, wie etwa der Zusammenhang zwischen Ätzfigurenbildung und Kristallbaufehlern bei Becke³⁾ oder der Einfluß einer »Mosaikstruktur« auf die Intensitätseigenschaften der Röntgeninterferenzen nach Darwin⁴⁾. Bei diesen und ähnlichen Fragestellungen blieb zunächst offen, ob es sich hier um Erscheinungen handelt, die nur bei bestimmten Stoffgruppen auftreten oder aber an sämtlichen Kristallen vorhanden sind. Bei dem unübersehbaren Heer der kristallisierenden Stoffe braucht eine solche Alternative von der experimentellen Seite her keineswegs immer bereits so glatt entschieden werden zu können, wie etwa für die hierhergehörigen Erscheinungen des Ferromagnetismus, wo das Beschränktsein auf eine bestimmte Stoffgruppe außer Zweifel steht.

1) Kap. 5, S. 795—922, Berlin, Springer, 1933. Im folgenden zitiert als »Strukturempfindliche Eigenschaften«.

2) Vgl. z. B. Groth, P., *Physikalische Kristallographie*, § 408, insbesondere S. 537, Leipzig 1885.

3) Becke, F., *Mineral., petrogr. Mitt.* 7 (1886) 207; 8 (1887) 291; 11 (1890) 385.

4) Moseley, H. G. J., und Darwin, C. G., *Phil. Mag.* 26 (1913) 210; Darwin, C. G., *ebenda* 27 (1914) 315 und 675.

Die Überzeugung, daß es Eigenschaften des angedeuteten Charakters gibt, die sämtlichen makroskopischen Kristallindividuen beliebiger stofflicher Zusammensetzung gemeinsam sind¹⁾, ist gleichwohl von Anfang an aus dem bekannten Tatsachenmaterial hervorgegangen. Die experimentelle Rechtfertigung dafür, daß die Festigkeitseigenschaften sowie ein bestimmter Teil²⁾ der molekularen Selbstdiffusionserscheinungen als derartige »allgemeine strukturempfindliche Kristalleigenschaften« aufzufassen seien¹⁾, bedarf notwendigerweise einer steten Überprüfung, Verschärfung und Vervollständigung. Erst wenn es gelingt, ganz allgemeine molekulartheoretische Ursachen für die Strukturempfindlichkeit der genannten Kristalleigenschaften herauszufinden, kann die Unvollständigkeit des experimentellen Belegmaterials hinsichtlich der Menge der ausreichend untersuchten Stoffe als unbedenklich betrachtet werden.

Jeder wirkliche Versuch einer Ordnung der empirischen strukturempfindlichen Eigenschaften und ihrer Verknüpfung untereinander sowie mit dem Kristallbau bedingt demnach die Entwicklung einer »Theorie der Realkristalle«. Als Aufgabe einer solchen Theorie erscheint es zunächst, ein zutreffendes Bild vom Molekularbau des Realkristalls im Anschluß an den Gitterbau des Idealkristalls aufzufinden. Ist diese Unterlage beschafft, dann wird man im Interesse der Einfachheit vorerst an die Behandlung der allgemeinen strukturempfindlichen Kristalleigenschaften herantreten, in der Erwartung, daß für sie den Besonderheiten der Kristallsymmetrie sowie der Natur und Stärke der Gitterkräfte nur untergeordnete Bedeutung zukommt. Auf die besonderen strukturempfindlichen Eigenschaften bestimmter Stoffgruppen werden dagegen gerade derartige Besonderheiten maßgebenden Einfluß nehmen.

In der eingangs genannten zusammenfassenden Darstellung wurde das vorstehend angedeutete Programm soweit durchgeführt, als dies zurzeit für die allgemeinen strukturempfindlichen Kristalleigenschaften sowie für etliche besondere derartige Eigenschaften von Salzkristallen möglich schien. Der erhebliche Umfang verbietet eine genügend ausführliche Wiedergabe, so daß hier nur einige wesentliche Gesichtspunkte (§ 3) und Ergebnisse (§ 4) hervorgehoben werden mögen.

1) Smekal, A., Wien. Anz. 1925, 191; Physik. Z. 26 (1925) 707 und folgende Veröffentlichungen.

2) Der ursprüngliche Ansatz (s. vorige Anm.), daß die Gesamtheit der Selbstdiffusionsvorgänge strukturempfindlicher Natur sei, hat sich später (Smekal, A., Z. techn. Physik 8 (1927) 561) als zu weit erwiesen.

2. Mängel der älteren Ansatzversuche.

Welche Bedeutung einer umfassenden Kenntnis des einschlägigen Tatsachenmaterials für die Wahl des richtigen Ansatzpunktes zukommt, sei zuvor kurz an den Mängeln der bisherigen Ansätze aufgezeigt. Mein eigener erster Versuch gipfelte in der Behauptung, daß die Realkristalle aus ideal gebauten Gitterblöcken mit größenordnungsmäßig etwa 10^4 Gitterbausteinen bestünden, die untereinander teils ideal, teils nicht-idealgitterartig verwachsen seien¹⁾. Wie die Vermehrung des Tatsachenmaterials lehrte, ist dieses Ergebnis für genügend reine und nicht zu unsymmetrische Kristalle aus ein- und zweiwertigen Bausteinen zutreffend, seine Verallgemeinerung auf beliebige Stoffe dagegen unberechtigt und wahrscheinlich unzutreffend; das Zustandekommen der Gitterblöcke²⁾ ist überdies nicht allein durch grundsätzliche Momente bedingt, so daß den Gitterblöcken in zahlreichen Fällen mehr deskriptive als prinzipielle Bedeutung zukommt.

Besonders verhängnisvoll hat sich die Gefahr vorzeitiger Verallgemeinerung bei der Postulierung einer regelmäßigen »Sekundärstruktur« aller Realkristalle durch Zwicky³⁾ ausgewirkt; hier lag ein für schlüssig angesehener experimenteller Beleg nur an einer Substanz, nämlich dem durch zahlreiche »Anomalien« gekennzeichneten Wismut vor und auch der Primärcharakter dieses Befundes ist ungewiß⁴⁾ und unwahrscheinlich geblieben! Da eine zwingende theoretische Begründung für ein allgemeines Bestehen von »Sekundärstrukturen« nicht gegeben werden kann, wie Zwicky kürzlich auch selbst ausdrücklich ausgesprochen hat⁵⁾, sollte dieser Ansatz als erledigt betrachtet werden dürfen.

1) Smekal, A., Physik. Z. **26** (1925) 707; **27** (1926) 837; Ann. Physik. **88** (1927) 1202.

2) Die Gitterblöcke sind später zeitweilig auch von Zwicky und Goetz übernommen worden, ein primärer Charakter dieser Blöcke ist von letzterem (Physic. Rev. **45** (1934) 138) kürzlich wieder für metallische Schmelzflußkristalle vertreten worden. Vgl. auch den Beitrag von Goetz Z. Kristallogr. **89** (1934) 310.

3) Zwicky, F., Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **15** (1929) 816, und folgende Veröffentlichungen.

4) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 10 B. Das Vorhandensein von Fremdatomen in den „Sekundärebenen“ der Bi-Kristalle haben kürzlich Goetz, A., und Focke, A. B., Physic. Rev. **45** (1934) 170 an Kristallen mit absichtlichen Fremdzusätzen nachgewiesen. Ähnliche, neuere Ergebnisse finden sich bei Focke, A. B., Physic. Rev. **45** (1934) 219, sowie Eaton, W. W., ebenda **45** (1934) 647, und Berg, W. F., Nature **133** (1934) 831 (*Po* bzw. *N₂* in Bi-Kristallen).

5) Zwicky, F., Helv. phys. Acta **6** (1933) 210, auf S. 213; Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 5.

Wenn Zwicky dennoch versucht, ihn weiterhin aufrecht zu erhalten, so befindet sich dies teils mit länger bekannten¹⁾, teils erst kürzlich beschafften²⁾ Tatsachen aus dem Gebiete der Festigkeitseigenschaften in Widerspruch.

Ein wesentlicher, allen bisherigen Ansätzen gemeinsamer Mangel betrifft die Nichtberücksichtigung der Fremdstoffbeimengungen, die in sämtlichen wirklichen Kristallen zugegen und auch durch die weitestgehenden Reinigungsverfahren nicht unter eine gewisse, meist stoffbedingte Mindestkonzentration herabzudrücken sind. Die Einsicht in die Tragweite derartiger Fremdatome ist zuerst durch ihren, der Pohlischen Schule zu verdankenden optischen Nachweis in durchsichtigen Kristallen³⁾ veranlaßt worden, obgleich sie bereits an Hand der bekannten Reinheitsgrade hochgereinigter chemischer Analysenpräparate hätte erhalten werden können. Leider wurde sie auch in den an sich sehr dankenswerten Hinweisen von Balarew über »innere Adsorption« in Kristallen⁴⁾ nur unvollständig berücksichtigt und zudem mit widerspruchsvollen Vorstellungen über das Kristallwachstum verknüpft.

Als Beispiel für die Auswirkung ungenügender Tatsachenkenntnis aus jüngster Zeit sei schließlich eine Veröffentlichung von Orowan⁵⁾ erwähnt, nach der die Kohäsionseigenschaften der Kristalle auf Grund der einfachen Griffithschen Reißtheorie dieser Eigenschaften für amorphe Stoffe⁶⁾ darstellbar sein sollen, was früheren Versuchen dieser Art, mit Griffith selbst beginnend, nicht gelungen war. Da bei Orowan die entscheidenden einschlägigen Tatsachen teils nicht erwähnt, teils unberück-

1) Kristallographische Beschaffenheit der Gleitebenen insbesondere hochsymmetrischer Metallkristalle, vgl. Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 23A, S. 945.

2) Die experimentell bestimmten molekularen Höchstspannungen beim Gleitungsbeginn sind etwa 1000mal größer als die nach Zwickys Ansatz (Helv. phys. Acta 6 (1933) 210, auf S. 212) berechneten wahren Spannungen. Vgl. Smekal, A., Physic. Rev. 44 (1933) 308; Physik. Z. 84 (1933) 633, sowie Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 22C und D.

3) Vgl. etwa Hilsch, R., Z. Physik 44 (1927) 421 und 860.

4) Balarew, D., Kolloidchem. Beih. 30 (1930) 249 und folgende Veröffentlichungen, sowie Z. Kristallogr. 89 (1934) 268.

5) Orowan, E., Z. Physik 86 (1933) 195.

6) Griffith, A. A., Trans. Roy. Soc. London (A) 221 (1920) 163. Die Theorie ist gekennzeichnet durch: reversiblen Zerreißungsvorgang, Zurückführung der Zerreißspannung auf die Oberflächenenergie, Beschränkung auf elliptisch-zyklindrische Reißhöhlräume.

sichtigt sind, ergibt sich ein dem wirklichen Stand der Kenntnis genau entgegengesetztes Bild, das eine neue Wendung vortäuscht¹⁾.

Die experimentelle Entwicklung der Kenntnis einer Reihe von strukturempfindlichen Kristalleigenschaften hat gezeigt, daß der Ursprung anscheinend einfach zu deutender Versuchsergebnisse ungleich komplexer beschaffen sein kann als jener von struktureunempfindlichen Kristalleigenschaften oder von Eigenschaften der übrigen Aggregatzustände. So würde etwa die Diskussion der im Beitrage von Buckley zu diesem Heft genannten Tatsachen und ihrer gegenseitigen Beziehungen einen ganz erheblichen Umfang erfordern; auch diesbezüglich möge daher auf den erwähnten zusammenfassenden Versuch einer Behandlung der strukturempfindlichen Kristalleigenschaften verwiesen werden dürfen²⁾.

3. Realkristalle und Kristallbaufehler.

Die Abweichungen des Realkristalls vom Idealgitterkristall konnten gittergeometrisch regelmäßiger oder unregelmäßiger Art sein, ferner durch die Wärmebewegung des Kristallgitters bedingt oder von ihr merklich unabhängig. Sämtliche daraus folgende Möglichkeiten wurden bereits erprobt, wobei für ganz beliebige Stoffe regelmäßige Sekundärstrukturen (Zwicky) ebenso ausscheiden wie rein thermische Effekte im Idealgitter (R. Becker³⁾). Es verbleibt somit allgemein nur die Möglichkeit gittergeometrisch unregelmäßiger Verschiedenheiten vom Idealgitter⁴⁾, die grundsätzlich nicht temperaturbedingt sein dürfen, wenn ihre Wirksamkeit, wie etwa die von Fremdatomen, in Tieftemperatur erhalten bleibt. Derartige Verschiedenheiten wurden in möglichst voraussetzungsfreier Weise als Kristallbaufehler bezeichnet; sie heißen primär, wenn sie wesentlich im gleichen Zustande

1) Es handelt sich um experimentelle Feststellungen von Barnes, Dommerich, Fahrenheitst und Schmid, Jenckel, Joffé, Kirpitschewa und Lewitzky, Joffé und Lewitzky, K. H. H. Müller, Quittner und Smekal, Rexer, Schmid und Vaupel, deren Tragweite erörtert wird bei Wendenburg, K., Z. Physik 88 (1934) 727 und Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 20C und 21F.

2) Vgl. insbesondere die von Buckley nicht berücksichtigten Verfahren zum Nachweis unsichtbarer Kristallbaufehler (Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 11, ferner Ziff. 6, 12, 13, 18, 21B, 22B, C), die auch in Kristallen ohne Mosaik- oder »Sekundär«-Struktur enthalten sind.

3) Der Versuch einer thermisch-idealgittertheoretischen Wiedergabe der Plastizitätseigenschaften von Kristallen nach Becker, R., Physik. Z. 26 (1925) 919 scheiterte an der geringen Temperaturempfindlichkeit des Plastizitätsbeginnes.

4) Smekal, A., Physik. Z. 26 (1925) 707; 27 (1926) 837; Como-Kongreßakten 1 (1927) 181; Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 3, 4, 6.

vorliegen wie bei ihrer Entstehung während des Kristallisationsvorganges, sekundär, wenn durch nachträgliche (beabsichtigte oder unbeabsichtigte) Eingriffe mechanischer, thermischer, elektrischer, allenfalls auch optischer Natur¹⁾ eine Um- oder Neubildung von Baufehlern stattgefunden hat. Die Entscheidung, ob eine strukturempfindliche Kristalleigenschaft im konkreten Einzelfalle durch primäre oder sekundäre Baufehler bedingt wird²⁾, ist unter Umständen nicht weniger wichtig als jene andere, ob für die betreffende Eigenschaft ein einzelner Baufehler oder aber das Zusammenwirken einer Vielzahl von ihnen maßgebend ist.

Die Entstehung der Baufehler konnte durch entsprechende Erweiterung der Theorien des idealen Kristallwachstums von Volmer und Brandes, Kossel und Stranski in wesentlichen Zügen erfaßt werden³⁾. Anzahl und Beschaffenheit der Baufehler hängen einerseits von den Kristallisationsbedingungen ab, andererseits vom Gitterbau und den Wechselwirkungskräften der Kristallbausteine, sowie den Adsorptions- oder Löslichkeitseigenschaften der mitanwesenden Fremdbausteine. Für Ionenkristalle z. B. nimmt die Zahl der Baufehler unter sonst vergleichbaren Umständen mit steigender Wertigkeit der Kristallbausteine im allgemeinen ab: bei fremdstofffreiem Wachstum infolge der Zunahme der Fehlbindungsenergien, bei zusätzlichem Fremdstoffeinbau auch infolge zunehmender Verdrängbarkeit adsorptiv angelagerter niederwertiger und vermehrter quasi-isomorpher Einlagerungsfähigkeit höherwertiger Fremdionen. Die räumliche Anordnung der Baufehler im Kristall besitzt eine statistische Ordnung in bezug auf die jeweiligen Wachstumsebenen geringster Wachstumsgeschwindigkeiten, wobei die äußerliche, trachtändernde Wirkung von Fremdstoffen gegebenenfalls auch von entsprechenden Einflüssen auf die Bildung der Kristallbaufehler begleitet ist. — Für die experimentelle Feststellung von Baufehlern und ihren Ordnungseigenschaften besteht eine ganze Reihe verschiedener physikalischer und physikalisch-chemischer Nachweismethoden, mit denen Kristallbaufehler bisher bei allen daraufhin untersuchten Stoffen festgestellt sind⁴⁾.

Um eine grundsätzliche Verknüpfung dieser allgemein nachgewiesenen Kristallbaufehler mit den allgemeinen strukturempfindlichen Kristalleigenschaften zu rechtfertigen, bedarf es zumindest für eine beliebige Stoffgruppe noch des experimentellen

1) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 12.

2) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 40 A.

3) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 7—9.

4) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 10, 11, 13.

und theoretischen Beweises dafür, daß die nachgewiesenen Baufehler am Mechanismus dieser Eigenschaften funktionell entscheidend beteiligt sind. Diesen Nachweis haben wir für Alkalihalogenidkristalle erbracht, der von uns und anderen experimentell bisher am eingehendsten untersuchten Stoffgruppe¹⁾; sie bietet die Möglichkeit, Baufehler auf direktem, ganz besonders empfindlichem, nämlich optisch-lichtelektrischem Wege messend überwachen zu können, ohne dadurch an ihnen irgendwelche dauernde Veränderungen herbeizuführen²⁾, und betrifft zugleich den einzigen Gittertypus, für den die erforderlichen theoretischen Aussagen bisher angebar sind.

Von den so verfolgbaren Baufehlern der Salzkristalle konnte durch den Versuch direkt bewiesen werden, daß sie bei den geringsten plastischen Verformungen eine Vermehrung sowie Veränderung erfahren, die mit einem 1000- bis 10000mal größeren örtlichen Arbeitsaufwand verknüpft sind, als der äußerlichen mechanischen Beanspruchung, ermittelt für homogene Kristallteile, entsprechen würde³⁾. Die elastische Spannungsverteilung im Kristall besitzt demnach am Orte der registrierbaren Baufehler Höchstwerte, die bis zur Größenordnung der theoretischen Festigkeit des Idealgitters anwachsen können⁴⁾. Ähnlich wie für die Festigkeitseigenschaften konnte auch für die strukturempfindliche Selbstdiffusion (Tieftemperatur-Ionenleitung⁵⁾ und Tieftemperatur-Rekristallisation⁶⁾ der Salzkristalle die entscheidende Funktion der Baufehler durch besondere Versuche nachgewiesen werden⁷⁾. Bezüglich aller Einzelheiten muß auch hier auf den erwähnten Handbuchbeitrag verwiesen werden.

4. Ergebnisse bezüglich der Festigkeitseigenschaften der Kristalle.

Von den Ergebnissen, die mittels der vorstehenden Gesichtspunkte und Methoden erhalten wurden, sei, dem Interessenkreis dieser Zeitschrift entsprechend, einiges hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften der Kristalle angeführt, wobei zum Teil noch Unveröffentlichtes mitberücksichtigt wird. Für das Verständnis dieser Eigenschaften ist es wesentlich, den Anteil der Plastizität eines Kristalls von seiner Kohäsion im merklich

1) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 14.

2) Strukturempfindliche Eigenschaften, insbesondere Ziff. 11 B und C.

3) Smekal, A., Physik. Z. 84 (1933) 633.

4) Vgl. die vorige Anmerkung sowie bereits Smekal, A., Physik. Z. 27 (1926) 837; Z. techn. Physik 7 (1926) 535. Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 22 C und D.

5) Kassel, M., Diss. Halle 1933.

6) Müller, H., Diss. Halle 1934.

7) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 18 und 24.

spröden Zustände¹⁾ zu unterscheiden und experimentell abzutrennen, was für die Alkalihalogenide in Tieftemperatur ($\leq -190^\circ\text{C}$) gelungen ist²⁾.

A. Die Kohäsion ist merklich temperaturunabhängig und nimmt durch Vermehrung der Kristallbaufehler ab, gleichgültig, ob diese Baufehler auf mechanischem Wege (durch Verformung in höherer Temperatur) oder durch nicht-mischkristallartigen³⁾ Einbau von Fremdatomen in den Kristall erzeugt wurden⁴⁾. Die Kohäsion hängt demnach im allgemeinen von einer Vielzahl von Baufehlern ab, und ist darum für unvorbehandeltes Kristallmaterial innerhalb weitester Grenzen vom Reißquerschnitt unabhängig⁵⁾ und ihrer Größe nach gut reproduzierbar, trotzdem der Beginn der Reißfläche zumeist von (oftmals trivialen) Baufehlern der Kristalloberfläche ausgeht⁶⁾.

Ähnliches gilt von der als Spaltbarkeit bezeichneten besonderen Erscheinungsform der Kohäsion. Die Bevorzugung bestimmter kristallographischer Ebenenrichtungen als Spaltebenen ist eine rein gittertheoretisch verständlich zu machende Tatsache: die Spaltebenen sind Ebenen geringster Oberflächenenergie und dadurch Ebenen geringster molekularer Trennungsarbeit⁷⁾. Um diese Trennungsarbeit makroskopisch in statischer Weise zu leisten, wären um einige Zehnerpotenzen größere Spaltkräfte erforderlich als die tatsächlich aufzuwen-

1) Hierunter wird ein Zustand verstanden, in dem eine plastische Verformung des Kristalls unter Bildung durchlaufender Gleit- oder Zwillings Ebenen nicht möglich ist.

2) Burgsmüller, W., Z. Physik. 80 (1933) 299; 88 (1933) 317; Steiner, K. und Burgsmüller, W., ebenda 88 (1933) 321; ferner Smekal, A., ebenda 88 (1933) 313; Physik. Z. 34 (1933) 633.

3) Die bisherigen Kriterien für den Charakter des Einbaues geringster Stoffmengen (vgl. etwa Hahn, O., Z. Kristallogr. 87 (1934) 387) sind nicht ausreichend. Eine erweiterte Behandlung des Problems ist Physik. Z. 35 (1934) 643 versucht worden, vgl. auch bereits Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 9.

4) Siehe Smekal, A., vorige Anmerkung und Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 21 B und C.

5) Dieses experimentelle Ergebnis ist von Orowan (a. a. O.) übersehen und das Gegenteil davon behauptet worden; siehe Wendenburg, K., a. a. O. Für die Deutung der Querschnittsabhängigkeit der Zerreißfestigkeit vorbehandelter (getemperter) Kristalle ist wesentlich, daß dabei optisch, photochemisch und elektrisch nachgewiesene Veränderungen der Oberflächenschichten und ihrer Baufehler vorhanden sind (Rexer, E., Z. Physik 75 (1932) 777; Kassel, M., Diss. Halle 1933).

6) Für Salzkristalle z. B. bei Schönfeld, H., Z. Physik 75 (1932) 442 — Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 22 J.

7) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 23 A (Tabelle XIX).

denden; die wirkliche Spaltung beruht auf einer, durch Erweiterung meist oberflächlicher Baufehler dynamisch fortschreitenden Trennung, die jedoch primär nicht mit einem Eindringen der spaltenden Schneide zusammenhängt; die Spaltung benutzt vielmehr die an den Baufehlern auftretenden maximalen elastischen Spannungen zur Überwindung der Idealgitterfestigkeit, die dann naturgemäß längs der Ebenenrichtung erfolgt und fortschreitet, der die relativ geringste molekulare Trennungsarbeit in bezug auf die Lage der angreifenden Kräfte zum Kristallgitter zukommt. Da es nur auf bezüglich der Nachbarrichtungen geringste Trennungsarbeit ankommt, können selbst bei kubischen Kristallen mehrere kristallographisch ungleichwertige Spalt-ebenenrichtungen auftreten, wie beim Steinsalz, das neben der bekannten Würfelspaltbarkeit eine in Tieftemperatur nur wenig unvollkommenere Rhombendodekaederspaltbarkeit¹⁾ besitzt. Die räumliche Beschaffenheit, geometrisch-statistische Verteilung und Dichte der Baufehler im Kristallinneren beeinflussen die Höhe der makroskopischen Spaltungsarbeit, die »Vollkommenheit« der makroskopischen Spaltflächen und die »Empfindlichkeit« der Spaltung gegenüber (absichtlicher oder unabsichtlicher) Fehlorientierung des makroskopischen Kraftangriffs. Je weniger Baufehler vorhanden sind, desto größer die optisch »ebenen« Teile der makroskopischen Spaltflächen²⁾ und desto kleiner der Unterschied zwischen wirklicher makroskopischer Kohäsion und theoretischer Idealgitterkohäsion.

Die Kohäsionsdaten der verschiedensten kristallisierten Stoffe zeigen, daß das Verhältnis zwischen Idealgitterkohäsion und wirklicher Kohäsion bei Zunahme der Gitterkräfte im allgemeinen abnimmt, was im Sinne der oben genannten Folgerungen der Theorie des realen Kristallwachstums (§ 3) tatsächlich mit einer Abnahme der Kristallbau-

1) Burgsmüller, W., a. a. O. — Aus der gegebenen Darstellung erkennt man, daß das Fehlen einer Dodekaederspaltbarkeit beim Bleiglanz, das von Tertsch, H., in Verbindung mit seinen bekannten Spaltversuchen (Z. Kristallogr. 85 (1933), 17) hervorgehoben wird, mit einer Mehrzahl von Ursachen zusammenhängen kann, deren Klarstellung ähnlich umfassende Untersuchungen an Bleiglanz erfordern würde, wie sie von uns an reinsten Steinsalzkristallen ausgeführt sind. Es kommen besonders in Betracht: Störung durch Plastizität infolge zu hoher Versuchstemperatur (Zimmertemperatur); zu große Baufehlerdichte infolge der zahlreichen Beimengungen des natürlichen Bleiglanzes; geringere Anisotropie der molekularen Trennungsarbeit für die Nachbarschaft der Rhombendodekaeder-ebenen infolge der andersartigen Gitterkräfte als bei den Alkalihalogeniden.

2) Vgl. dazu und zum folgenden die Ergebnisse der interferometrischen Untersuchungen über die Unebenheit von Kristallspaltflächen von Siegbahn, M., Ark. f. Mat., Astron. och Fysik (A) 23 (1933) Nr. 12.

fehler gleichbedeutend ist. Die Alkalihalogenide stehen dem Extrem sehr zahlreicher Baufehler, feinstufiger Spaltflächen und sehr niedriger makroskopischer Kohäsionswerte nahe, dem entgegengesetzten Grenzfall benachbart ist etwa der Glimmer, mit wenigen Baufehlern, weitstufigen Spaltflächen¹⁾ und einer Zerreißfestigkeit²⁾, die der (geschätzten) Idealgitterfestigkeit bis auf etwa eine Zehnerpotenz nahekomm³⁾.

B. Die Plastizität der Kristalle beruht bekanntlich auf der Betätigung von Translations- und Schiebungsebenen. Wir beschränken uns hier auf den ersteren Fall, da unsere experimentelle Verfolgung der Zwillingsbildung im einzelnen noch nicht genug fortgeschritten ist, können aber doch schon mit genügender Wahrscheinlichkeit vertreten, daß bei der makroskopischen Zwillingsbildung grundsätzlich gleichartige Verhältnisse vorliegen wie bei der makroskopischen Gleitebenenbildung.

Der Plastizitätsbeginn an der Elastizitätsgrenze konnte bisher überhaupt nur an den Alkalihalogeniden erfaßt werden, bei anderen Stoffen, etwa an Metallkristallen, kennt man bestenfalls irgendwie definierte »Streckgrenzen«, aus deren Verhalten indes, wie die Salzkristalle gezeigt haben, Rückschlüsse auf das Verhalten der Elastizitätsgrenze nur bedingt möglich sind⁴⁾. Elastizitäts- und Streckgrenzen zeigen die gleiche geometrische Orientierungsabhängigkeit und nehmen mit ansteigender Temperatur gleichlaufend ab. Einbau von unlöslichen Fremdatomen jedoch läßt die Elastizitätsgrenze des Steinsalzes in Zimmertemperatur unverändert⁵⁾, wogegen die Streckgrenze zunimmt⁶⁾. Für das Verständnis dieses vielleicht überraschenden Ergebnisses ist wesentlich, daß beim Überschreiten der Elastizitätsgrenze dauernde Veränderungen zunächst nur in bestimmten, meist im Kristallinneren gelegenen Kristallteilen eintreten, so daß die ersten Gleitebenen nur in örtlich beschränkter Ausbildung

1) Für Glimmer insbesondere Marcelin, R., Ann. Chim. Physique 10 (1918) 489; Bond, W. N., Philos. Mag. 16 (1933) 440.

2) Orowan, E., Z. Physik 82 (1933) 235.

3) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 23 C, Tab. XX.

4) Die Mehrzahl der Autoren, so auch Zwicky und Orowan, haben neben der Notwendigkeit der Unterscheidung von Streckgrenze und Elastizitätsgrenze auch noch die grundsätzliche Verschiedenheit zwischen Kohäsion im spröden Zustande und Zerreißfestigkeit des (verformten und verfestigten) Kristalls im Plastizitätsgebiete außer acht gelassen. Vgl. etwa die unterschiedliche Bewertung des Steinsalzes und der Metallkristalle bei Orowan, E., Z. Physik 86 (1933) 195, § 6, obgleich auch das erstere in Zimmertemperatur plastische Verformung besitzt.

5) Poser, E., erscheint in der Z. Physik 1934.

6) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 24 E.

entstehen, während an den bei viel höheren Anspannungen gelegenen Streckgrenzen stets bereits durchlaufende Gleitebenen vorhanden sind¹⁾. Die makroskopische Gleitebenenverformung ist dementsprechend grundsätzlich nichtkristallographischer Natur. Tatsächlich hat das optisch-lichtelektrische Verfahren zur Kennzeichnung der Kristallbaufehler (§ 3) ergeben, daß die Gleitebenen durch primäre Baufehler hindurchlaufen, wobei von der Elastizitätsgrenze, d. h. bereits von den ersten lokalen Gleitungen an, neue Baufehler hinzukommen. Die Gleitung kann demnach nur innerhalb der zwischen Baufehlern durchsetzten Idealkristallgittergebiete (Gitterblöcke) den Charakter einer gittergeometrischen Deckoperation besitzen — doch ist dies offenbar dazu hinreichend, die Einheitlichkeit des Gitterzusammenhanges trotz der neugebildeten Baufehler im verformten Kristall zunächst noch mit genügender Schärfe zu gewährleisten. Auf die Verhältnisse in bereits merklich verformten Kristallen soll hier nicht weiter eingegangen werden, da diese infolge der zahlreichen neuentstandenen (sekundären) Baufehler mit dem vorwiegenden Charakter von Orientierungsstörungen ultramikroskopisch, mikroskopisch, schließlich auch makroskopisch und röntgenoptisch als (statistisch »geregelte«) Vielkristallkörper erkennbar sind²⁾.

Das Zusammenfallen der Gleitebenen mit kristallographisch ausgezeichneten Ebenen kann im wesentlichen, ähnlich wie bei den Spaltebenen im Kohäsionsproblem, wieder gittertheoretisch verständlich gemacht werden. Die Gleitebenen entsprechen wiederum Ebenen, die bezüglich benachbarter Richtungen geringste molekulare Trennungsarbeiten besitzen — sofern in ihnen überdies als Gleitrichtungen geeignete Gittergerade vorhanden sind. Beim Steinsalz z. B. sind Würfel-, Rhombendodekaeder- und Oktaederebenen als Gleitebenen mit den Würfelflächendiagonalen als gemeinsamen Gleitrichtungen nachgewiesen³⁾. Wiederum tritt die Betätigung dieser Ebenen nicht statisch — in allen Teilen gleichzeitig — ein, sondern geht von bestimmten, hier zumeist im Kristallinneren gelegenen Baufehlern aus, um sich mit endlicher Geschwindigkeit mehr oder minder weit in den Kristall hinein fortzupflanzen. Gegenüber dem Kohäsions-

1) Vgl. die direkten spannungsoptischen Feststellungen an Kaliumhalogenidkristallen von Schütze, W., Z. Physik 76 (1932) 435.

2) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 22B bis F.

3) Wolff, H., erscheint in der Z. Physik 1934. — Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 22E und 23A, Tab. XIX. — Für Zimmertemperatur vgl. man Dommerich, S., Z. Physik 90 (1934) 189.

problem treten jetzt aber zwei unterscheidende Momente in den Vordergrund: Wodurch wird verhindert, daß es wie in Tieftemperatur auch hier einfach zur Bildung von Trennungsebenen und damit zu sprödem Zerreißen kommt? Und zweitens, wie kommt es zu der wesentlichen Bevorzugung der einheitlichen Gleitrichtungen vor den verschiedenartigen Gleitebenen?

Wenn man das Ergebnis der nicht verwirklichten idealen Deckoperation des Translationsvorganges durch ein zeitliches Nacheinander molekularer Einzelschritte zustandekommen läßt, ergibt sich, daß die reale Gleitung mit einer statistisch gerichteten Diffusionsbewegung der Kristallbausteine in Verbindung zu bringen ist. Die unter dem Einfluß der äußeren Beanspruchung möglichen Hauptwanderungsrichtungen der Kristallbausteine erscheinen dann offenbar als makroskopische Gleitrichtungen.

Die normale Selbstdiffusion der Kristallbausteine ist äußerst geringfügig und für die Betätigung eines Translationsvorganges nicht ausreichend. Dem exponentiellen Temperaturgesetz des Diffusionskoeffizienten entnimmt man aber, daß die thermische Abwanderung eines Kristallbausteins desto leichter erfolgt, je geringer seine »Ablösungsarbeit« ist. An inneren oder äußeren Oberflächen ist diese Ablösungsarbeit wesentlich, etwa um die Hälfte, kleiner als für eine Wanderung im Inneren des idealen Kristallgitters, so daß die Selbstdiffusion, bezogen auf gleiche Bausteinanzahl, längs der Baufehler stets um Größenordnungen lebhafter erfolgt als im Kristallgitter¹⁾. Durch eine elastische Anspannung des Realkristalls wird den Bausteinen elastische Energie zugeführt, die ihre »Ablösungsarbeit« vermindert. Für die Gitterbausteine ist diese Verringerung an der Elastizitätsgrenze noch unmerklich²⁾, ganz bedeutend dagegen für Fehlbausteine an den Baufehlern mit elastischen Höchstspannungen (§ 3), so daß an diesen Baufehlern eine örtliche Vergrößerung der Diffusionsgeschwindigkeit um viele Zehnerpotenzen möglich ist³⁾. Durch die Abwanderung der Fehlbausteine von den Orten höchster Anspannung werden diese zurückverlegt, womit für geeignete äußere Beanspruchungen denkbar wird, daß diese Orte durch

1) Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 15 und 18.

2) Hierin liegt der Hauptgrund für den zu großen Temperaturkoeffizienten der Elastizitätsgrenze, den die von Becker, R. (a. a. O.) versuchte thermisch-idealgittertheoretische Behandlung des Plastizitätsproblems ergeben hat, wie man für das Steinsalz leicht nachrechnet, für das alle erforderlichen Daten bekannt sind.

3) Smekal, A., Metallwirtsch. 7 (1928) 776; 10 (1931) 831 und 847; Physik. Z. 82 (1932) 581; 84 (1933) 633.

ganze Kristallgitterteile und schließlich durch den gesamten Kristallquerschnitt hindurchwandern¹⁾. Die Ausbreitung einer solchen Zone gesteigerter Selbstdiffusion wird Gitterebenen statistisch bevorzugen, von denen Einzelbausteine gegenüber Ebenen benachbarter Orientierungen unter möglichst geringem Arbeitsaufwand abgetrennt werden können, was mit der Bedingung geringster molekularer Trennungsarbeit im wesentlichen gleichbedeutend ist und somit die wirklich beobachteten Gleitebenen ergibt. Als statistisch bevorzugte Wanderungsrichtungen erhält man auf ähnlichem Wege und gleichfalls in Übereinstimmung mit den Tatsachen, die Gittergeraden mit dichtester Besetzung durch gleichartige Gitterbausteine. Obwohl eine exakte Behandlung bisher nicht möglich gewesen ist, übersieht man, daß für die fortgesetzte Ausbreitung einer derartigen Zone gesteigerter Selbstdiffusion äußere Beanspruchungen erforderlich sein dürften, die eine Schubkomponente parallel zu einer der in Betracht kommenden Gitterebenen und Wanderungsrichtungen besitzen, da andernfalls die Diffusionssteigerung zum Erlöschen kommt und schließlich doch ein Zerreißen möglich wird. Die Notwendigkeit einer derartigen Schubkomponente ist aber vor allem dafür wesentlich, daß ein gegenseitiges Vorbeigleiten der Kristallhälften zustandekommen kann, wodurch die ganze Erscheinungsgruppe erst das ursprüngliche makroskopische Kennzeichen der Betätigung einer Gleitebene erhält.

Man überzeugt sich leicht, daß der geschilderte Mechanismus einer schichtenweisen Steigerung des strukturempfindlichen Selbstdiffusionsanteils der Kristalle durch mechanische Beanspruchung die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Plastizitätserscheinungen qualitativ zutreffend wiedergibt, ebenso den Einfluß eingebauter Fremdatome sowie die vorwiegend dem Mineralogen und Petrographen geläufige erhebliche Plastizitätssteigerung durch hohen allseitigen Druck. Eine besonders eindrucksvolle Überprüfung ermöglichten die beiden Stoffe NaCl und AgCl , die bei übereinstimmenden Gitterstrukturen und Gitterabständen hinsichtlich der strukturempfindlichen Kationen-Selbstdiffusion in Zimmertemperatur einen Unterschied von rund 10 Zehnerpotenzen aufweisen. Wäre die Gleitebenenbildung ein wesentlich gittergeometrisches Geschehen, dann sollten die beiden Salze ähnliche Plastizitätseigenschaften haben. Der Versuch hat demgegenüber die

1) Ein grundsätzlich verwandter Mechanismus ist der interessanten Plastizitätstheorie von G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. (A) 145 (1934) 362, 388, 405 zugrundegelegt, die jedoch von den Beobachtungsergebnissen an der Elastizitätsgrenze des Steinsalzes sowie vom teilweise nichtkristallographischen Charakter der Gleitvorgänge und der »Verfestigung« keine Rechenschaft zu geben vermag.

qualitative Erfahrung bestätigt, daß das Chlorsilber ganz wesentlich plastischer als das Steinsalz ist, wie auf Grund der Diffusionsverschiedenheit vorauszusehen war. — Die bequemste Überprüfung des Diffusionsmechanismus gelingt am Gegenvorgang der plastischen Verformung, der Rekristallisation. Die Bestimmung des Temperaturganges der Rekristallisationsgeschwindigkeit von reinstem Steinsalz senkrecht zur Würfelebene des wachsenden Korns zwischen 370 und 790° hat die allgemeine Übereinstimmung mit der Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion (Ionenleitung) unverformter Steinsalzkristalle sichergestellt¹⁾ und die Verminderung der »Ablösungsarbeit« der diffundierenden Teilchen mit steigendem Verformungsgrad²⁾ der Messung unmittelbar zugänglich gemacht³⁾.

1) Müller, H., Diss. Halle 1934.

2) Smekal, A., Wien. Anz. 1928, 62; Naturwiss. 16 (1928) 262.

3) Müller, H., a. a. O. sowie vor allem Przi Bram, K., zuletzt Wien. Ber. (IIa) 142 (1933) 251, der allerdings natürliches Steinsalz und ein nur indirektes Meßverfahren benutzt. — Strukturempfindliche Eigenschaften, Ziff. 24.

Taormina, den 2. April 1934.

Eingegangen den 18. April 1934.

Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Bestimmung der Symmetrie und Formenentwicklung der Kristallarten.

Von

Georg Kalb in Köln.

(Mit 10 Textfiguren.)

Die klassische Kristallmorphologie (Kristallgeometrie) hat die Oberflächenerscheinungen der realen Kristalle in einer Weise idealisiert, daß sich die für die Formen dieser Naturkörper angenommenen Gesetze in einfachster mathematischer Form ausdrücken lassen: Die Kristalle sind konvexe Polyeder mit ebenen Flächen, für die die Gesetze der Winkelkonstanz (Steno 1669), der einfachen rationalen Achsenschnitte (Hauy 1784) und der Symmetrie (Hessel 1830) gelten.

Wir stellen hier die Frage, ob die klassische Kristallmorphologie dem Kristallographen ausreichende Mittel in die Hand gegeben hat, um die wichtigsten Aufgaben, nämlich die Bestimmung der Symmetrie und der Formenentwicklung jeder Kristallart eindeutig durchzuführen. Wir müssen diese Frage verneinen. Denn in vielen Fällen haben die Kristallographen außerhalb des Gebietes der Kristallmorphologie liegende, nämlich kristallphysikalische und kristallchemische Methoden zu Hilfe nehmen müssen, um diese Aufgaben zu lösen.

Die klassische Kristallmorphologie muß viele Kristallformen als vieldeutig ansehen, da sie sich nicht einer bestimmten Kristallklasse zuordnen lassen oder in ihrer Stellung zum Achsenkreuz unbestimmt bleiben.

Wenn der Kristallograph vom Standpunkte der klassischen Kristallmorphologie aus hinzufügt, daß sich die vieldeutigen einfachen Formen durch die Art und Zahl der auf ihren Flächen senkrecht stehenden Symmetrieelemente, d. h. durch die Flächensymmetrie, bzw. durch ihre Stellung zum Achsenkreuz unterscheiden, so ist dieser Satz nur unter der stillschweigenden Voraussetzung von außerhalb des Gebietes der Kristallmorphologie gegebenen Methoden zur Bestimmung der Flächensymmetrie bzw. der Stellung der Formen zum Achsenkreuz als richtig anzuerkennen. Die vieldeutigen Formen bleiben jedoch für die klassische Kristallmorphologie vieldeutig.

Es erhebt sich hier die außerordentlich wichtige Frage nach Mitteln zur Erkennung der Flächensymmetrie bzw. der Gleich- oder Ungleichwertigkeit von Kristallflächen. Es ist immerhin bemerkenswert, daß es Kristallographen gegeben hat, die die Flächengröße, die ja von der klassischen Kristallmorphologie als »zufällige« Erscheinung ausgeschaltet wurde, zur Bestimmung der Gleich- oder Ungleichwertigkeit von Kristallflächen mitverwerteten. So hat G. Rose, um nur ein klassisches Beispiel zu erwähnen, bei der Unterscheidung der beiden Grundrhomboeder des Quarzes die größere Ausbildung des positiven Grundrhomboeders mitbenutzt. Es ist aber nicht zu viel behauptet, wenn wir sagen, daß die meisten Kristallographen die Mittel zur Bestimmung der Flächensymmetrie und zur Unterscheidung der Gleich- oder Ungleichwertigkeit der Kristallflächen ohne weiteres außerhalb des Gebietes der geometrischen Kristallographie suchten.

Wir sehen heute in der klassischen Kristallmorphologie (Kristallgeometrie) eine Idealisierung, die zweifellos ihre historische Bedeutung gehabt hat, die aber jetzt eine Entwicklung zu einer realen Kristallmorphologie erfahren muß. Diese Entwicklung scheint uns vor allem durch die weitere Verfolgung von Oberflächenerscheinungen, die unter dem Namen »Vizinalerscheinungen« zusammengefaßt werden können, gegeben zu sein. Es sei auf die Reihe von Arbeiten, die wir seit dem Jahre 1930 in der Zeitschrift für Kristallographie über diese Erscheinungen veröffentlicht haben, hingewiesen.

Wenn wir hierbei die drei Grundgesetze der klassischen Kristallmorphologie (Winkelkonstanz, Rationalität des Indizes, Formensymmetrie) für die Vizinalflächen ablehnen mußten, so gelten sie doch für die Grundflächen als Grenzflächen der Vizinalflächen, so daß wir sie als Grenzgesetze der realen Kristallmorphologie ansprechen können.

(Eine kurze Einschaltung über die physikalisch-chemische Bedeutung der Vizinalerscheinungen für das Kristallwachstum sei uns hier erlaubt.

Wir schreiben den Vizinalerscheinungen eine ganz prinzipielle Bedeutung für das Kristallwachstum zu, ohne die dieser Vorgang schwer verständlich ist. Denn daß die gewöhnlich als Wachstumsflächen angenommenen Flächen mit möglichst einfachen rationalen Indizes, d. h. strukturell gesprochen, mit möglichst dichter Massenbesetzung in einem übersättigten Medium, d. h. in einem Medium, dessen Grenzfläche im Vergleich mit der Massendichte dieser Kristallflächen weit dünner besetzt ist, durch parallele Schichtanlagerung sich verschieben sollen, ist doch nur verständlich zu machen, wenn man als Hilfhypothese eine Übergangsschicht annimmt, in der der Sprung in der Massendichte der Grenzflächen von Kristall und Lösung in irgendeiner Weise überbrückt wird. Wenn wir aber den Standpunkt einnehmen, daß die Grundflächen mit einfachen rationalen Indizes durch sehr

benachbarte, also mit Masse sehr dünn besetzten Flächen, d. h. durch Vizinalflächen an der Kristalloberfläche so vertreten werden, daß die Grundflächen überhaupt nicht vorhanden sind, dann bedarf die Vorstellung der Parallelverschiebung der Kristallflächen — nämlich der Vizinalflächen — beim Wachstumsvorgang keiner weiteren Hilfhypothese. Denn ein Dichteunterschied zwischen wachsenden Kristallflächen und Grenzfläche der Lösung braucht nicht mehr zu bestehen.

Einen Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme sehen wir in der Tatsache der Anpassungsfähigkeit des wachsenden Kristalls an veränderte Konzentrationsverhältnisse des umgebenden Mediums: Die Vizinalflächen nähern sich um so mehr den Grundflächen, d. h. sie sind um so schwächer mit Masse besetzte Flächen, je weniger das umgebende Medium übersättigt ist.)

Wir wollen nun an Hand einiger Beispiele zeigen, wie weit die Vizinalerscheinungen zur Bestimmung der Symmetrie und Formenentwicklung der Kristallarten geeignet sind.

Analcim.

Die Hexaederflächen des Analcim von den Zyklopeninseln werden durch tetrasymmetrische achtseitige Vizinalpyramiden vertreten (Fig. 1). Faßt man die Vizinalpyramiden der sechs Hexaeder-



Fig. 1. Hexaederfläche des Analcim (Zyklopeninseln) mit tetrasymmetrischer achtseitiger Vizinalpyramide, die die Zugehörigkeit dieser Kristallart zur hexakisoktaedrischen Klasse eindeutig erkennen läßt (Vergr. 30fach).

flächen zusammen, so entsprechen sie einem zum Hexaeder vizinalen Hexakisoktaeder (Fig. 2), d. h. einer Form allgemeiner Flächenlage der hexakisoktaedrischen Klasse. Da Formen allgemeiner Flächenlage nur

einer einzigen Klasse zugehören können, so ist durch diese Vizinalerscheinungen die eindeutige Zugehörigkeit des Analcim zur hexakisoktaedrischen Klasse erwiesen.

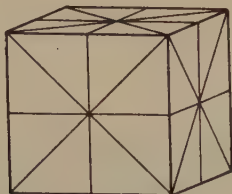


Fig. 2. Die Vizinalerscheinungen des Hexaeders des Analcim in schematischer Darstellung als Beweis für die Zugehörigkeit dieser Kristallart zur hexakisoktaedrischen Klasse. Nur unter stillschweigender Hinnahme der Lageschwankungen der Vizinalflächen zu den Grundflächen können wir von einem zum Hexaeder vizinalen Hexakisoktaeder sprechen.

Setzt man vom kristallgeometrischen Standpunkte aus die Gleichheit gleichartiger Winkel entsprechend dem Gesetze der Konstanz der Kristallwinkel voraus, dann ist die Annahme vizinaler Formen falsch; denn die gleichartigen Winkel der Vizinalflächen auf gleichwertigen Grundflächen desselben Kristalls sind verschieden. Dann dürfen wir nur die Vizinalflächen einer Grundfläche zu einer Vizinalpyramide zusammenfassen, wie wir es in den Leitsätzen getan haben. Wir wollen aber weiterhin auch von vizinalen Formen sprechen, indem wir die Tatsache der Lageschwankungen der Vizinalflächen auf gleichwertigen Grundflächen stillschweigend hinnehmen. Nur lassen sich für vizinale Formen selbstverständlich keine Indizes aufstellen.

Statt der Gestalt der Vizinalpyramiden hätten wir auch die Vizinalriefung auf den Hexaederflächen des Analcim zur Ableitung der Flächensymmetrie verwenden können. Es gibt häufig Kristallflächen, deren Vizinalpyramiden so flach sind, daß man ihre Gestalt nicht mehr mit Sicherheit festlegen kann. Dann ist man aber häufig noch in der Lage, die Riefung oder Streifung der Flächen zur Bestimmung der Flächensymmetrie heranzuziehen. Als Beispiel dieser Art betrachten wir den Pyrit.

Pyrit.

Die Hexaederflächen des Pyrit zeigen häufig Riefung oder Streifung nach einer Hexaederkante. Es folgt daraus zwar die disymmetrische Flächensymmetrie, aber keineswegs die eindeutige Zugehörigkeit dieser Kristallart zur dyakisdodekaedrischen Klasse, da auch Kristalle der te-

traedrisch-pentagondodekaedrischen Klasse die gleiche reale Flächensymmetrie auf den Hexaederflächen aufweisen können.

Nur die rhombische Riefung oder Streifung auf den Hexaederflächen, symmetrisch zu den Hexaederkanten, vizinalen Dyakisdodekaedern entsprechend, beweist die eindeutige Zugehörigkeit des Pyrit zur dyakisdodekaedrischen Klasse (Fig. 3).



Fig. 3. Hexaederfläche des Pyrit (Insel Elba) mit Riefung nach einer Kantenrichtung des Hexaeders und mit rhombischer Riefung, einem vizinalen Dyakisdodekaeder entsprechend, die die Zugehörigkeit des Pyrit zur dyakisdodekaedrischen Klasse eindeutig erkennen läßt (Vergr. 25fach).

Sehr bemerkenswert ist das Auftreten von Pyritkristallen der Kombination (100) (111), deren Hexaederflächen tetragonale Riefung oder Streifung nach den Diagonalen der Hexaederflächen, einem vizinalen Ikositetraeder entsprechend, aufweisen (Fig. 4). Die reale Flächensymmetrie ist also tetrasymmetrisch. Wir dürfen aus dieser Riefung, die einer Übergangsform entspricht, niemals auf die wahre Flächensymmetrie der Grundfläche schließen. Selbst Ansätze einer Riefung nach den Hexaederkanten, wie sie in Fig. 4 erkennbar sind, lassen keine Verschiedenheit der beiden Hexaederkantenrichtungen hervortreten. Wir ersehen daraus, wie vorsichtig man bei der Beurteilung der wahren Flächensymmetrie auf Grund von Riefung oder Streifung sein muß. In Fig. 5 ist eine Hexaederfläche des Pyrit abgebildet, die neben der tetragonalen Riefung nach den Diagonalen noch eine Riefung nach einer Hexaederkante zeigt. Die dadurch hervortretende reale Flächensymmetrie entspricht wenigstens der wahren Flächensymmetrie der Hexaederfläche des Pyrit. Doch darf sie, wie wir oben schon dar-

gelegt haben, nicht als eindeutiger Beweis für die Zugehörigkeit des Pyrit zur dyakisdodekaedrischen Klasse betrachtet werden.

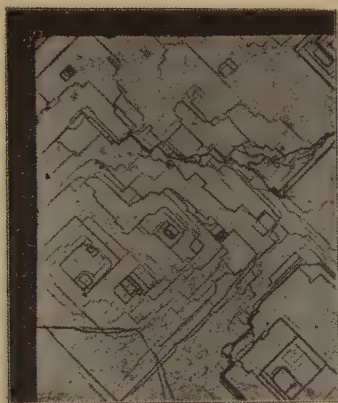


Fig. 4.



Fig. 5.

Fig. 4. Hexaederfläche des Pyrit (Dognacska, Ungarn) mit starker tetragonaler Riefung nach den Flächendiagonalen und Ansätzen zur Riefung nach beiden Kantenrichtungen des Hexaeders, so daß die Flächensymmetrie durch die Vizinalerscheinungen nicht erkennbar wird (Vergr. 15fach).

Fig. 5. Hexaederfläche des Pyrit (Oradna, Rumänien) mit tetragonaler Riefung nach den Flächendiagonalen und Riefung nach einer Kantenrichtung des Hexaeders. Letztere Riefung entspricht der Zugehörigkeit des Pyrit zur dyakisdodekaedrischen Klasse (Vergr. 15fach).

Apophyllit.

Apophyllit kommt meist in einer Formausbildung vor, die nach der scheinbaren maximalen Symmetrie zunächst als Kombination eines tetragonalen Prismas mit einer tetragonalen Dipyramide anderer Stellung und dem Basispinakoid erscheint. Da aber vom kristallgeometrischen Standpunkte aus die Dipyramide auch als Kombination zweier tetragonaler Disphenoide bzw. als Kombination zweier tetragonaler Pyramiden oberer und unterer Stellung und auch das Basispinakoid als Kombination zweier Basispedien aufgefaßt werden können, so können so ausgebildete Kristalle allen sieben Klassen des tetragonalen Systems zugehören.

Selbst wenn wir auf Grund von Beobachtungen über Flächengröße die zuerst angegebene Kombination als richtig annehmen, bleibt noch die Möglichkeit der Zugehörigkeit zu drei Klassen übrig (unter Voraussetzung richtiger Aufstellung). Nur die Flächensymmetrien können die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Klasse eindeutig entscheiden.

Die Vizinalerscheinungen der drei Formen des Apophyllit (Fig. 6) lassen erkennen:

1. daß sowohl sämtliche Pyramidenflächen untereinander als auch die Basisflächen gleichwertig sind,

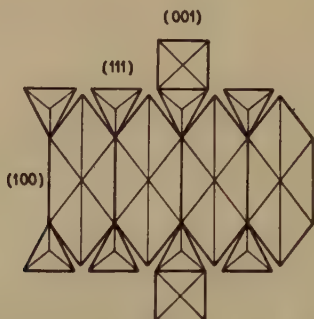


Fig. 6. Apophyllit (Guanajuato in Mexiko) mit Vizinalerscheinungen, die die Kombination eines tetragonalen Prismas mit einer tetragonalen Dipyramide und dem Basispinakoid der ditetragonal-dipyramidalen Klasse erkennen lassen.

daraus folgt die Kombination eines tetragonalen Prismas mit einer tetragonalen Dipyramide anderer Stellung und dem Basispinakoid;

2. daß die Flächensymmetrien der Prismenflächen disymmetrisch, die der Pyramidenflächen monosymmetrisch und die der Basisflächen tetrasymmetrisch sind,

daraus ergibt sich die eindeutige Zugehörigkeit des Apophyllit zur ditetragonal-dipyramidalen Klasse.

Quarz.

Quarz kommt sehr häufig in einer Formausbildung vor, die wir kristallgeometrisch zunächst als Kombination eines hexagonalen Prismas mit einer hexagonalen Dipyramide auffassen können. Diese Kombination kann entweder nach der scheinbaren maximalen Symmetrie der äußeren Form der dihexagonal-dipyramidalen Klasse oder unter Annahme einer niedrigeren Symmetrie noch fünf weiteren Klassen des hexagonalen Systems angehören. Dieselbe Formausbildung ist aber auch als Kombination eines hexagonalen Prismas mit zwei gleichen Rhomboedern positiver und negativer Stellung oder als Kombination eines hexagonalen Prismas mit zwei hexagonalen Pyramiden oberer und unterer Stellung aufzufassen. Daß noch weitere Kombinationsmöglichkeiten zur gleichen Formausbildung führen können, bedarf keiner weiteren Darlegung.

Wir haben oben schon erwähnt, daß G. Rose durch die häufige Erscheinung der verschiedenen Größe abwechselnder Pyramidenflächen des Quarzes zur Zerlegung der hexagonalen Dipyramide in zwei Rhomboeder geführt worden war. Wenn Rose dem größer ausgebildeten Rhomboeder stets positive Stellung gab, so hat er eine Erfahrungsregel für Quarz aufgestellt, die bis heute ihre Berechtigung behalten hat, da nur in Ausnahmefällen (bei sog. »pseudokubischen« Quarzkristallen) das negative Rhomboeder größer erscheint. Da man die Möglichkeit einer Umkehrung des Größenverhältnisses zweier nur in der Stellung verschiedener Formen auf Grund der Veränderung der äußeren Bildungsbedingungen unbedingt annehmen muß, kommt der Verwendung der Flächengröße bei der Aufstellung der Kristallformen stets eine Unsicherheit zu.

Die Vizinalerscheinungen des Quarzes gestatten die oben betrachtete Formausbildung eindeutig klarzulegen, ohne ein außerhalb des Gebietes der Kristallmorphologie gelegenes Mittel mit heranzuziehen, wie wir an Hand zweier schematischer Zeichnungen zeigen wollen (Fig. 7 und 8).

Die Vizinalerscheinungen des Quarzes lassen erkennen:

1. daß die abwechselnden Pyramidenflächen oben und unten unter sich gleichwertig sind, so daß hier eine Kombination zweier Rhomboeder vorliegen muß,

2. daß alle sechs Prismenflächen gleichwertig sind, also ein hexagonales Prisma darstellen;

durch die Feststellung der Kombination zweier Rhomboeder mit einem hexagonalen Prisma bei der betrachteten Formausbildung des Quarzes ist die Möglichkeit der Zugehörigkeit dieser Kristalle auf drei Klassen des hexagonalen Systems eingeschränkt;

3. daß die Flächensymmetrien der drei Formen des Quarzes asymmetrisch sind. Unter Berücksichtigung der Lage der Vizinalerscheinungen auf den verschiedenen Flächen folgt daraus das Vorhandensein einer dreizähligen Hauptachse und dreier horizontalen zweizähligen Symmetrieachsen (Trigonal-trapezoedrische Klasse),

4. daß es rechts- und linksdrehende Kristalle gibt.

Im allgemeinen kann man folgende Sätze aussprechen:

1. daß die Vizinalerscheinungen nur dann die wahre minimale Flächensymmetrie zum Ausdruck bringen, wenn den Vizinalflächen allgemeine Lage zukommt, so wie ja auch nur Flächenformen allgemeiner Lage sich einer bestimmten Kristallklasse zuordnen lassen,

2. daß die Gleich- oder Ungleichwertigkeit der Kristallflächen durch die Vizinalerscheinungen mit Sicherheit erkannt werden kann.

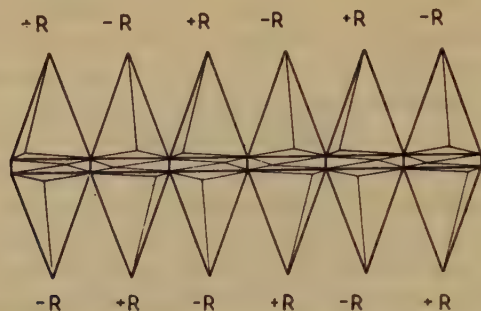


Fig. 7. Formausbildung des Quarzes vom Vizinaltyp II, dessen Vizinalerscheinungen diesen Kristall als Kombination eines positiven und eines negativen Rhomboeders I. Stellung mit dem hexagonalen Prisma I. Stellung der trigonal-trapezoeischen Klasse und als *R*-Quarz erkennen lassen.

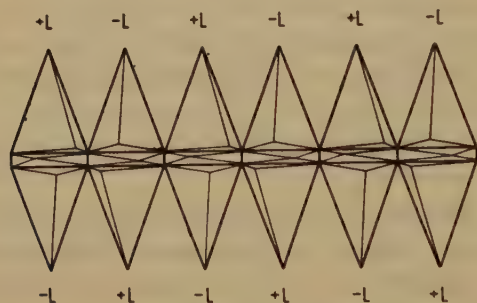


Fig. 8. Quarzkristall vom Vizinaltyp II, dessen Vizinalerscheinungen diesen Kristall als enantiomorph zum Kristall der Fig. 7, also als *L*-Quarz erkennen lassen.

Wir haben bisher unter Vizinalerscheinungen nur Wachstumsercheinungen verstanden, doch leuchtet ohne weiteres ein, daß hierher auch die (natürlichen oder künstlichen) Ätzerscheinungen gerechnet werden müssen. Wir sehen daraus, daß die Ätzmethode keine besondere Methode, sondern nur einen Teil der kristallmorphologischen Methode zur Bestimmung der Symmetrie und Formenentwicklung der Kristallarten darstellt.

Auch bei der Erkennung der Symmetrie pseudosymmetrischer Kristallarten können die Vizinalerscheinungen gute Dienste leisten. Wir wollen als Beispiele die beiden pseudotetra-

gonalen Kristallarten Natrolith und Skolezit kurz betrachten, die gewöhnlich in der Gestalt eines pseudotetragonalen Prismas mit einer flachen pseudotetragonalen Pyramide als Endbegrenzung erscheinen. Die Vizinalerscheinungen der Pyramidenflächen lassen aber eindeutig erkennen, daß Natrolith dem rhombischen Kristallsystem (Fig. 9) und Skolezit dem monoklinen Kristallsystem (Fig. 10) angehören.

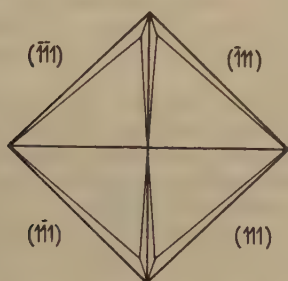


Fig. 9.

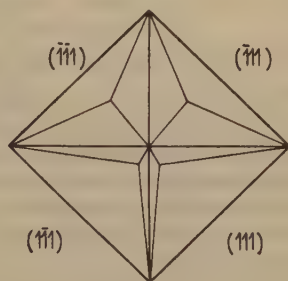


Fig. 10.

Fig. 9. Kopfbild des tetraharmonischen Natrolith (Salesel in Böhmen), das durch die Vizinalerscheinungen die rhombische Symmetrie zur Anschauung bringt.

Fig. 10. Kopfbild des tetraharmonischen Skolezit (Island), das durch die Vizinalerscheinungen die monokline Symmetrie hervortreten läßt.

Zusammenfassung.

Unter Zugrundelegung der Vizinalerscheinungen als realer Oberflächenerscheinungen der Kristalle läßt sich eine reale Kristallmorphologie entwickeln, die die von der klassischen Kristallmorphologie aufgestellten Grundgesetze der Kristallgeometrie nur als Grenzgesezte anzuerkennen vermag, die aber die wichtigsten Aufgaben des Kristallographen, nämlich die Bestimmung der Symmetrie und der Formenentwicklung für alle Kristallarten durchzuführen gestattet.

Eingegangen den 20. April 1934.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

New Evidence, Setting an Upper Limit of 500 Å. U., or Less, to Dimensions of Mosaic Blocks (if any) in a Crystal.

By Harald E. Buckley, D. Sc., in Manchester.

(With 3 figures.)

1. Introduction.

Since the time when crystals first began to be measured with accuracy on the reflecting goniometer, the total number of crystal-specimens mounted and measured by all the different workers must have run into many thousands. Further, it has been the author's own experience that a fairly high proportion of small crystals possess facets giving images of the signal-slit which are extraordinarily sharp and may be set, with a good instrument, to within a half-minute of arc.

In spite of this, and of the fact that many observations on crystals have been carried out in monochromatic light, it has never happened that one of the aforementioned excellent crystals should be measured with monochromatic light on the signal-slit. What would be then seen is of the utmost importance and is the subject of the following description.

2. Experimental.

During the course of a research on habit-changes in K_2SO_4 , it was found that while the 021 faces of this substance were always rounded and etched, the 010 and some other faces were usually very perfect.

One such specimen, which showed a high degree of perfection on the 010 faces and was tabular on the same, was stored away in January 1933.

It had been grown in the presence of a dye (diphenyl citronine G.).



Fig. 1. Interference lines from a 010 plate of K_2CrO_4 using $\lambda = 546 \mu\mu$ (complete field shown).

In the author's main contribution to the discussion on the existence of mosaic structures in crystals, he mentions the sharp images afforded by the 111 planes of spinel crystals and had been investigating the sharpness in monochromatic light with a view to eliminating the slight colouring round the edges of the image when more highly magnified. On substituting the crystal of K_2SO_4 , previously mentioned, which had by this time been standing under a glass, partly exposed to the air, for six months, the signal-slit, when viewed in the usual manner, was found to be covered by a set of vertical, parallel lines.

These were equidistant and remained unchanged when the crystal was rotated about a normal to the plate (i. e. to 010).

They have been proved to be caused by the interference of light-trains reflected from the front and back surfaces of the crystal-plate, the present one being about one third of a millimetre thick.

The easiest way to describe the phenomenon would be to follow the lines of the author's own development of the research, in historical sequence but economy of space will not allow this and further details are curtailed as much as clarity will allow.

The following crystals have all been grown repeatedly so as to provide suitable plane-parallel plates giving good interference-lines:

K_2SO_4 , {010}; $(NH_4)_2SO_4$, {010}; K_2CrO_4 , {010} KNO_3 , {010}; $K_2Cr_2O_7$, {010}; KH -Tartrate {010}.

Over fifty specimens of K_2SO_4 have, at different times, been found to give good interferences. The effect on 010 of K_2CrO_4 was found with *Hg*-green and *Hg*-yellow but vanished for *Hg*-violet; similarly, the effect with $K_2Cr_2O_7$ was only visible in *Hg*-yellow, being partly obscured with *Hg*-green and totally absent with *Hg*-violet. These facts show that the interference *does* depend on the front and back surfaces being in optical phase with one another and when the one ray fails to penetrate the crystal, no phenomenon can be observed. In the same way, most substances are opaque to ultra-violet and no result is obtained therewith, but with substances known to transmit ultra-violet, results are found after the difficulties of manipulating ultra-violet light have been mastered.

3. Preparation of suitable crystals.

Since the planes required are not usually found on the crystals grown from a pure solution, a short description of how to obtain them is essential¹).

Firstly, the solution should always be evaporated, in a thermostat, until crystals of appropriate dimensions are obtained and the solution then carefully drained. The crystals should be allowed to dry with the beaker tilted over and on no account should the drying be assisted by filter or blotting paper. In fact, some of the best specimens of all were obtained when the solution was allowed to evaporate completely dry.

— K_2SO_4 .. 010 is developed in the presence of a large number of dyes²), but particularly diphenyl citronine G. (10 gm salt to .015 gm dye), or brilliant Congo R. (10 to .003).

— Ammonium sulphate .. sometimes in the pure state, also with many sulphonate dyes as with K_2SO_4 .

— K_2CrO_4 .. particularly with acid magenta (10 salt to .01 dye).

— KNO_3 .. grown in the presence of saturated K_2CrO_4 .

— $K_2Cr_2O_7$.. either pure or, better, in the presence of strong KNO_3 .

— KH -Tartrate, in the presence of orseilline *BB*, etc.

1) The impurity is used to develop the faces on the crystal and not to improve their planeness. When the same faces occur on the pure crystals, they are just as good.

2) Buckley, H. E., *Z. Kristallogr.* 88 (1934) 122.

In addition to the above, all of which will provide first-class figures, there are the following, which give lines not so good. There is usually one or other property of the crystal which can readily explain why the lines are not so sharp and distinct. $KClO_3$ on 001; these surfaces are readily corroded with atmospheric moisture and deteriorate rapidly; H_3BO_3 , on 001; these crystals are extremely soft and will bend under the influence of a sable brush. The least curvature, even of only a few seconds of arc, will render the interference lines broad and indistinct; a double salt of formula $K_2S_2O_8 \cdot NaCl$, crystallising in the tetragonal system, provided good specimens but these were hard to find, being infrequent.

In addition to the above salts, there are a few substances which were obtained suitable for the phenomenon when either one or both surfaces were cleavages. These include $KClO_4$, Barytes from Cumberland, potassium ferrocyanide and Topas. The former crystals are occasionally good enough when grown in the pure state, but much better results are obtained when a little Alizarin Yellow 5G or $K_2Cr_2O_7$ is present in the solution, the habit, with 1 mol proportion of the latter to 10 of the salt, assuming a habit identical with that taken up by crystals of $KMnO_4$ in similar circumstances¹), i. e. tabular on {001} with {110} and {102} good.

A {001} flake, bounded by a natural face and a cleavage, may be fairly easily prepared showing interference lines. Identical with this, since the two substances are isomorphous, is $BaSO_4$. The crystals used by the author had {001} predominant, with {102}, {110} and {010} well-developed. They were slightly elongated on *b* and parts were slightly coloured with associated red haematite. The potassium ferrocyanide was obtained from a laboratory stock-bottle and was not specially selected. The topas was an ordinary good clear specimen from Nigeria.

Finally, a number of crystal-plates can be prepared by the cleavage-process, some readily, others with great difficulty. These include potassium ferrocyanide, natural gypsum and fluorite of "optical" grade.

Little need be said except that potassium ferrocyanide possesses a wonderful cleavage, but unless the section is thick enough, slight curvature may result; after a score or more of efforts, the cleaving of gypsum is learned. Sections must be fairly thick and portions which inevitably occur with slight curvature, however careful the performance, should be blacked out by a matt varnish; fluorite, in the author's experience the most difficult of all, ultimately provided one of the finest plates of the whole research. Actually, only two plates were obtained in well over a hundred attempts. The reason for this is that many otherwise excellent cleavages are spoilt by the discontinuities produced. These show themselves usually as lightly traced lines, crossing the cleavage surface and evidence that the latter is stepped. Even when the steps are ever so minute, the interference lines are prevented. This appears to be the reason why no results were ever obtained with the excellent 010 cleavage of $K_2Cr_2O_7$, though the naturally grown face gives it, as already described; similarly, no result was obtained with a substance acknowledged to be fairly perfect, viz calcite, for the same reason. Perhaps a little more perseverance with it would yield its reward as in the cited case of fluorite.

As mentioned in a previous paper, a cleavage may be induced in K_2SO_4 crystals when alizarin yellow 5G. is present in the solution. This is on the 100 planes

1) Buckley, H. E., Z. Kristallogr. 78 (1931) 412.

and a flake off one of these crystals was readily obtained giving the interference lines¹⁾.

Two crystals, one a mineral-mica and one artificial-acetanilide, gave poor interference lines, not good enough to stand photographing; both these substances are readily warped by the least mechanical pressure.

4. Further Experimental Details.

With a thick plate, the lines are much more crowded together, while plates of K_2CrO_4 have been prepared with one line so broad as to cover two thirds of the field. The thickest plate was one of topas nearly two mm across. If the same crystal-plate be used through-out and the angle between collimator and telescope varied, (this alters the angle of incidence to the crystal-plate), the lines will be closest together when the two are at rightangles, i. e. when the angle to the plate is 45° . Good results can be obtained with angles almost up to grazing incidence, when the lines become widely separated.

In a single case, that of the fluorite section, there was an excellent cleavage at one end of the plate, making the octahedron angle of $109^\circ 28'$ with the plate. When the plate was turned so as to be pointing only a few degrees from the axis of the telescope, a new set of lines were obtained. These are definitely connected with a reflection from this third cleavage at the far end of the crystal-plate, and the distance apart varies progressively, the lines which are formed close in to the surface being very widely separated, those emerging at wider angles from the surface being narrower (2b).

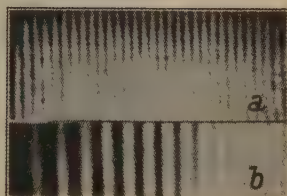


Fig. 2a. Interference in 111 plate of fluor, using $\lambda = 546 \mu\mu$.
Fig. 2b. Special lines dependent on a third cleavage face of fluor.

These lines are also formed in different settings of the collimator and telescope, but, they are broadest when the plate is pointing straight down the telescope and become narrower as the angle between the two tubes is greater or less than this. They may be formed, according to the particular setting, either on the side near to the oncoming rays or on the opposite side. In either case, the interference must have taken place over much greater path-differences than with the equidistant lines formed between the larger parallel faces.

The same section will provide lines of different separation when the different wave-lengths are used. The distance apart is found not to be strictly proportional to the wave-length. Actually, it is proportional to the wave-length in the crystal-medium. Several series of lines with the different wave-lengths in the mercury spectrum were photographed and the most important of these is shown in plate 3.

Here, it will be seen that with the fluorite section, good lines, comparable with the best results from the longer wave-lengths of the visible spectrum, have been obtained with the mercury resonance line at $253 \mu\mu$. This, of

1) Buckley, H. E., Z. Kristallogr. 88 (1934) 122.

course, is important in that the size of possible surface discontinuity, is more than halved. It is difficult to conceive of good interference lines being obtained in the manner described if there were surface blocks of the dimensions of the resolving power of an optical system in the particular light used. Hence, the earlier results indicated definitely that no surface block-system could be tolerated, whose particles were of the order of 0.15μ . But this applies to an optical system comprised of one possibly imperfect crystal-plane and one perfect plane. If there are two crystal-planes each covered with possible imperfections, the permissible mosaic dimensions would be even less than this. Again, since the effect has been obtained using the shortest ultra-violet practicable, viz, the *Hg* $253 \mu\mu$ line, this reduces the possible mosaic dimensions (upper limit) to 500 \AA . U. or less.

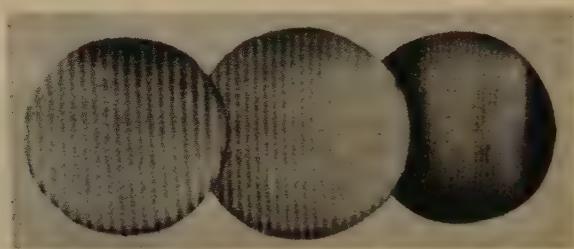


Fig. 3. Three photographs taken, under identical conditions, of interference lines in a 111 plate of fluor, in light of wave-lengths 546, 436 and $253 \mu\mu$ respectively.

5. Conclusion.

The phenomenon has been found in a wide variety of substances, not the least of which in order of importance are the so called "ideally imperfect" crystals of barytes, fluor and gypsum.

A point to remember also is that the crystals exhibiting such high a state of perfection have usually been grown in the presence of large concentrations of impurity. This then should provide a little food for thought for the theoreticians who attribute the inevitability of a mosaic structure to the presence of traces of (unspecified) impurity.

The crystals which manifest such a state of perfection over, perhaps, a large proportion of their volume, nevertheless often have adjacent portions which are obviously not so good. This juxtaposition of perfect and imperfect, with portions stretching over at least many cubic millimetres, would seem to be the only well-established type of imperfection in crystals. It is practically the same as is described by Buerger as lineages. With regard to the latter, it is certainly unjustifiable to argue that there must be sub-microscopic lineages because there are visible ones.

The size of block needed by the X-Ray researchers is of the order of 3,000 to $10,000 \text{ \AA}$. U. and since these are impossible dimensions in view of the work set out in this paper, other conceptions than that of a simple block

of perfect material extending over the whole 10,000 Å. U. would have to be postulated. Among others is the idea that the crystal is subdivided into regions of some hundreds of Ångström units (i. e. something conveniently less than the limit set in this paper) and these are inclined at angles sufficient to affect the reflection of X-Rays but that, since, over any distance of 10,000 Å. U., the average inclination for the longer optical waves will be the same in all elements, the plate will be sensibly plane-parallel to these wave-lengths. This model is as doubtful as it is ingenious. For if it be granted that a crystal can deviate from the true lattice directions during growth, there is no reason why, after several such deviations, we should have further deviations occurring in the opposite sense so as exactly to balance, for optical purposes, the earlier deviations. The average of one region of 10,000 Å. U. would therefore be expected to be somewhat different from the average for adjacent ones so that, to all intents and purposes, the blocks would behave as blocks of 10,000 Å. U. with different orientations and no interference lines would be possible.

It has been shown that any blocks would have to be less than 500 Å. U. Since, with the thicker crystal-plates, there is only a separation of, say, 10'', between the lines, a block deviation of 3'', if repeated systematically, would destroy the effect. Further observations must be left over for fuller discussion elsewhere.

The Crystallography Department of the University of Manchester.
March 28, 1934.

Received May 3rd, 1934.

Berichtigung zu meiner Mitteilung „Über Hessit“.

Von L. Tokody in Budapest.

In Z. Kristallogr. (A) 82 (1932) 154—157 veröffentlichte ich eine Mitteilung „Über Hessit“, in der ich mich mit den strukturellen Verhältnissen des Hessits beschäftigte.

Neuerdings wurde die Indizierung mit der Rungeschen Methode von Herrn Prof. F. Halla in Wien nochmals durchgeführt. Diese Neuberechnung lieferte das Ergebnis, daß die damals aufgestellte quadratische Form richtig ist, hingegen die dort angegebenen Gitterparameter zu ändern sind.

Die richtigen, neu berechneten Gitterparameter sind die folgenden:

$$\begin{array}{lcl} a = 6,57 \text{ \AA} & & \\ b = 6,14 \text{ \AA} & \text{statt} & \\ c = 6,10 \text{ \AA} & & \\ \beta = 61^\circ 15' & & \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} a = 5,98 \text{ \AA} \\ b = 6,31 \text{ \AA} \\ c = 5,56 \text{ \AA} \\ \beta = 75^\circ 02' \end{array} \right.$$

Dementsprechend wird das Achsenverhältnis:

$$a : b : c = 1,070 : 1 : 0,993, \beta = 61^\circ 15' \\ (\text{statt } a : b : c = 0,9477 : 1 : 0,8811, \beta = 75^\circ 02').$$

Das Volumen des Elementarkörpers bleibt mit den berichtigten Parameterwerten dasselbe wie das früher angegebene; daher bleiben auch die Zahl der Moleküle und die übrigen Schlüsse bestehen.

Eingegangen den 30. Juni 1934.

Über die Kristalle von Chlor-, Brom- und Jodhydraten des Methylephedrins. Ein Beitrag zur Kenntnis der kristallographischen Beziehungen zwischen *d*, *l*-Verbindungen und ihren Komponenten.

Von

B. Goßner und H. Neff in München.

(Mit 2 Textfiguren.)

Einleitung und Inhaltsübersicht.

Um die kristallographischen Beziehungen einer *d*, *l*-Verbindung zu ihren Komponenten in den Einzelheiten zu erkennen, wird man mit Aussicht auf Erfolg zweckmäßig die vergleichende Untersuchung von Kristallform und Kristallgitter an möglichst vielen Beispielen benützen. Einer ersten¹⁾ Untersuchung über die Frage lagen die Halogenide von Ephedrin und Pseudoephedrin zugrunde. In der vorliegenden Mitteilung werden die experimentellen Grundlagen in der kristallographischen Untersuchung der Halogenide von Methylephedrin erbracht. Die Salze der *l*-Base ergaben in Übereinstimmung mit ihrer Zugehörigkeit zur rhombisch-disphenoidischen Klasse einen starken piezoelektrischen Effekt; die Halogenide der *d*, *l*-Base sind nicht piezoelektrisch und gehören der monoklin-prismatischen, bzw. triklin-pinakoidalen Klasse an. In der Vergleichung entsprechender Salze erweisen sich diese als geeignete Beispiele, um auf kristallographischer Grundlage die frühere Feststellung nochmals zu begründen, daß das selbständige Kristallgitter des Razemates durch die Vereinigung der *d*- und der *l*-Verbindung in der Art einer Doppelverbindung zustande kommt.

I. Über Kristallform und Kristallgitter der Halogenide von Methylephedrin.

1. *l*-Methylephedrinchlorhydrat = $C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$.

Rhombisch-disphenoidisch. $a : b : c = 2,338 : 1 : 1,337$.

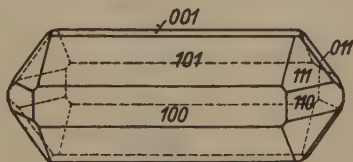


Fig. 1.

Aus salzsaurer Lösung in der Richtung der *b*-Achse verlängerte Prismen mit $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, $o'\{1\bar{1}1\}$. (Fig. 1.)

1) Z. Kristallogr. (A) 85 (1933) 370 u. 86 (1933) 32.

	Ber.	Beob.
(100): (101) =	—	*60° 15'
(101): (111) =	—	*49° 15'
(100): (111) =	71° 6'	71° 10'
(100): (110) =	66° 51'	66° 46'
(001): (111) =	55° 29'	55° 27'
(001): (011) =	53° 12'	53° 19'
(011): (101) =	58° 40'	58° 39'
(110): ($\bar{1}11$) =	54° 55'	55° 4'
(110): (101) =	78° 45'	78° 45'
(011): ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) =	74° 30'	74° 35'
($\bar{1}11$): (101) =	70° 40'	70° 53'

Spez. Gew. 1,214. Spaltbarkeit nach (100) vollkommen.

Ebene der optischen Achsen ist (001), 1. Mittellinie die *b*-Achse.
2E = 105° ca.; negativ.

Die Gitterkonstanten sind

$$a = 16,90 \text{ \AA} \quad b = 7,22 \text{ \AA} \quad c = 9,66 \text{ \AA}.$$

Der Elementarkörper enthält vier Moleküle mit dem Volumen M.-V. = $294,1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Es wurden ferner bestimmt (in Å) $P_{[110]} = 18,4$, $P_{[011]} = 12,14$, $P_{[101]} = 19,6$, $P_{[111]} = 20,85$. Elementarkörper ist somit das einfache rechtwinkelige Prisma. Es wurden ferner gefunden 200, 400, 600, 800, 020, 040, 002, 004. Die Kristalle sind der Raumgruppe V^4 zuzuordnen.

2. *l*-Methylephedrinbromhydrat = $C_{11}H_{17}ON \cdot HBr$.

Rhombisch. $a : b : c = 2,335 : 4 : 1,324$.

Aus saurer alkoholisch-wässriger Lösung in der Richtung der *b*-Achse gestreckte Prismen mit $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $n\{201\}$, $r\{101\}$, $o\{111\}$, $o'\{1\bar{1}\bar{1}\}$.

	Ber.	Beob.
(100): (101) =	60° 26'	60° 26'
(100): (201) =	41° 24'	41° 25'
(100): (111) =	71° 8'	71° 10'
(101): (111) =	49° 2'	49° 12'
(100): (110) =	—	*66° 49'
(110): (111) =	—	*34° 46'
($\bar{1}10$): (111) =	55° 28'	55° 18'
($\bar{1}11$): (101) =	70° 21'	70° 33'
(110): (101) =	78° 48'	78° 47'
(110): (201) =	72° 49'	73° 8'
($\bar{1}11$): (201) =	82° 16'	82° 4'

Spez. Gew. 1,391. Spaltbarkeit nach (100) vollkommen, deutlich nach (001).

Ebene der optischen Achsen ist (001), 1. Mittellinie die *b*-Achse. $2E = 140^\circ$ ca.; negativ.

Aus den Reflexen 200, 400, 600, 020, 040, 002, 004, 006 bestimmen sich die Gitterkonstanten zu

$$a = 17,30 \text{ \AA} \quad b = 7,36 \text{ \AA} \quad c = 9,64 \text{ \AA},$$

bei Zugehörigkeit zur Raumgruppe V^4 . Es ist $M \cdot V = 309,2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

3. *l*-Methylephedrinjodhydrat = $C_{11}H_{17}ON \cdot HJ$.

Rhombisch-disphenoidisch. $a : b : c = 0,1951 : 1 : 0,4183$.

In der Richtung der *a*-Achse verlängerte Prismen aus alkoholisch-wässriger Lösung. Beobachtete Formen: $b\{010\}$, $q\{011\}$, $p\{021\}$, $k\{041\}$, $n\{120\}$, mit starker Streifung der Flächen (0*kl*) in der Richtung [100] und deutlicher Streifung auf {120} parallel der *c*-Achse.

	Ber.	Beob.
(010) : (021) =	—	*50° 5'
(010) : (011) =	67° 18'	67° 20'
(010) : (041) =	30° 52'	30° 50'
(010) : (120) =	—	*68° 41'
(021) : (120) =	76° 30'	76° 15'
(011) : (120) =	81° 56'	82° 0'

Spez. Gew. 1,582. Spaltbarkeit nach (010) vollkommen.

Ebene der optischen Achsen ist (100); durch eine Fläche (0*kl*) ist eine optische Achse nahezu senkrecht austretend bei fast gerader 45°-Isogyre sichtbar; 2*V* also ähnlich 90°.

Aus den Reflexen 060, 080, 010.0; 004, 006, 008; 200, 300, 400 bestimmen sich die Gitterkonstanten zu

$$a = 6,10 \text{ \AA} \quad b = 31,60 \text{ \AA} \quad c = 13,25 \text{ \AA}.$$

Der Elementarkörper enthält 8 Moleküle mit $M \cdot V = 321,1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Die Kristalle gehören der Raumgruppe V^3 an, mit den digonalen Drehungsachsen von der Richtung [100] und den zusammengehörigen Koordinatenwerten $[m, n, p]$, $[m, \bar{n}, \bar{p}]$, $[\bar{m}, \bar{n} + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}]$, $[\bar{m}, n + \frac{1}{2}, \bar{p} + \frac{1}{2}]$.

Mit Rücksicht auf die Gestalt des Methylephedrinradikales ist zu folgern, daß die Atome eines solchen nicht auf den zweizähligen Drehungsachsen liegen. Es bestimmen diese 4 Achsen die Kanten von prismatischen Teilkörpern. Innerhalb eines solchen Bereiches wird sich der Atombestand von zwei Basenradikalen gruppieren und zwar in der Hauptachse längs der Geraden von der Richtung [010] durch die Orte $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$, $[\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}]$, $[\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}]$ oder $[0\frac{1}{4}\frac{1}{4}]$ usw. In dieser Richtung [010] erscheint das Radikal langgestreckt. Die zugehörige Länge kann wohl mehr, aber nicht viel weniger als 15,8 Å (= $b/2$) betragen.

4. *d,l*-Methylephedrinchlorhydrat = $C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 2,424 : 1 : 1,424; \beta = 101^\circ 30'.$$

Aus saurer, wässrig-alkoholischer Lösung rechtwinkelige Tafeln nach $a\{100\}$, mit den weiteren Formen $c\{001\}$, $r\{102\}$, $n\{120\}$, $p\{320\}$.

	Ber.	Beob.
(100) : (320) =	—	*57° 44'
(100) : (120) =	78° 8'	78° 4'
(100) : (001) =	—	*78° 30'
(100) : (102) =	—	*63° 18'
(001) : (320) =	83° 55'	83° 51'
(102) : (320) =	76° 8'	76° 3'
(001) : (120) =	87° 39'	87° 46'
(102) : (120) =	84° 42'	84° 50'

Spez. Gew. 1,207.

Spaltbarkeit nach (100) vollkommen.

Ebene der optischen Achsen (010). Durch (100) eine optische Achse sichtbar, bei einer scheinbaren Neigung von ungefähr 48° gegen die Normale zu dieser Fläche nach oben; eine Bisektrix unter etwa 55° nach unten geneigt.

Aus Reflexionen von (100), bzw. (010), bzw. (001) ergeben sich die Gitterkonstanten zu

$$a = 17,15 \text{ \AA} \quad b = 7,08 \text{ \AA} \quad c = 10,01 \text{ \AA}.$$

Es bestimmten sich ferner $P_{[201]} = 37,5 \text{ \AA}$ und $P_{[011]} = 12,23 \text{ \AA}$ und es wurden die Reflexe 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 020, 040, 002, 006, 008, 402, 602, 702, 50 $\bar{2}$, 60 $\bar{2}$, 70 $\bar{2}$, 80 $\bar{2}$, nicht dagegen 401, 601, 701, 50 $\bar{1}$, 60 $\bar{1}$ usw. beobachtet. Es folgt daraus die Zugehörigkeit zur Raumgruppe C_{2h}^6 mit $c/2$ als Gleitkomponente für die Gleitspiegelungsebenen.

Der Elementarkörper enthält vier Moleküle von der Zusammensetzung $C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$ mit dem Mol.-Vol. $298 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

5. *d,l*-Methylephedrinbromhydrat = $C_{11}H_{17}ON \cdot HBr$.

Das Salz wurde in zwei Modifikationen erhalten. Die erste Form entsteht beim Abkühlen einer bei etwa 50° gesättigten Lösung; die zweite Modifikation bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur aus wässriger Lösung, oft neben Kristallen der ersten. Es liegt offenbar ein Fall von Dimorphie mit stark verzögerter Umwandlung und einem Umwandlungspunkt, der nur wenig über Lufttemperatur liegt, vor.

Erste Modifikation.

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 2,350 : 1 : 1,391; \beta = 102^\circ 28'.$$

Tafelige Kristalle mit den Formen $a\{100\}$, $r\{102\}$, $n\{120\}$, $p\{320\}$, selten mit $c\{001\}$.

	Ber.	Beob.
(100) : (320) =	—	*56° 51'
(100) : (120) =	77° 43'	77° 57'
(100) : (001) =	—	*77° 32'
(100) : (102) =	—	*62° 21'
(001) : (320) =	83° 13'	83° 18'
(102) : (320) =	75° 18'	75° 17'
(001) : (120) =	87° 22'	87° 13'
(102) : (120) =	84° 20'	84° 22'

Spez. Gew. 1,392.

Spaltbarkeit nach (100) vollkommen.

Ebene der optischen Achsen (010). Durch (100) eine optische Achse sichtbar, mit einer scheinbaren Neigung von 45° gegen die Normale zu dieser Fläche nach oben; ferner sichtbar eine Mittellinie bei starker Neigung nach unten.

Die Gitterkonstanten sind

$$a = 17,28 \text{ \AA} \quad b = 7,30 \text{ \AA} \quad c = 10,16 \text{ \AA}.$$

Das Kristallgitter ist durchaus ähnlich jenem des Chlorhydrates. Für das Molekularvolumen errechnet sich M.-V. = $315 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Zweite Modifikation.¹⁾

Monoklin-prismatisch.

$$a : b : c = 0,1858 : 1 : 0,2266; \beta = 107^\circ 8'.$$

Sechsseitige Tafeln mit herrschendem $b\{010\}$ und den weiteren Formen $a\{100\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $\omega\{131\}$.

	Ber.	Beob.
(010) : (110) =	79° 56'	80° 4'
(010) : (011) =	—	*77° 47'
(010) : (131) =	—	*63° 59'
(100) : (011) =	—	*73° 16'
(100) : (131) =	51° 19'	51° 31'
(011) : (110) =	71° 18'	71° 10'
(011) : (131) =	58° 56'	58° 35'

1) Bei der Analyse ergab sich ein Gehalt von 30,6% Brom, gegenüber einem berechneten Wert von 30,7%.

Spez. Gew. 1,428.

Spaltbarkeit nach $\{010\}$ vollkommen. Ebene der optischen Achsen \perp (010), 2. Mittellinie die b -Achse; auf (010) eine Schwingungsrichtung unter ungefähr 16° geneigt gegen die c -Achse im spitzen Winkel β .

Die Gitterkonstanten wurden zunächst unmittelbar aus der Messung von Schichtlinienabständen abgeleitet, ebenso der weitere Parameter $P_{\{101\}} = 7,70 \text{ \AA} = \sqrt{a^2 + c^2 + 2ac \cos \beta}$.

Aus den Reflexionen von (100), (010), (001) ergeben sich dann die Konstanten zu

$$a = 5,83 \text{ \AA} \quad b = 30,78 \text{ \AA} \quad c = 7,02 \text{ \AA}$$

mit $\beta = 107^\circ 8'$.

Die Kristalle sind der Raumgruppe C_{2h}^6 mit $c/2$ als Gleitkomponente für die Gleitspiegelungsebenen zuzuordnen, gemäß den in den beobachteten Reflexionen 100, 200, 300, 020, 040, 060, 080, 010.0, 012.0, 002, 004, 006, 120, 130, 140, 220, 230, 240, 250, 320, 340, 350, 022, 032, 042, 072, 082 gegebenen Auslöschungsgesetzen.

Der Elementarkörper enthält vier Moleküle von obiger Zusammensetzung mit dem Mol.-Vol. $300,8 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Die Lage der zwei Paare von spiegelbildlich gleichen Methylephedrinradikalen ist einigermaßen bestimmt mit Rücksicht auf die acht Symmetriezentren. Diese letzteren können nicht in den Bereich eines solchen Radikales fallen und bestimmen andererseits die Ecken von Teilkörpern, die einander paarweise zur Aufnahme spiegelbildlich gleicher Bausteine zugeordnet sind. In einem solchen Teilbereich wird also der Atombestand eines Basenradikales im wesentlichen sich verteilen und es kommt den Radikalen offenbar eine lange Hauptachse zu, welche in der Richtung $[010]$ liegt.

6. *d,l*-Methylephedrinjodhydrat = $C_{11}H_{17}ON \cdot HJ$.

Triklin-pinakoidal.

$$a : b : c = 1,469 : 1 : 1,003;$$

$$a = 108^\circ 55', \beta = 95^\circ 36' \gamma = 84^\circ 15'.$$

Aus wässriger Lösung dünne, in der Richtung der b -Achse verlängerte Tafeln mit den Formen $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $\rho\{10\bar{1}\}$, $\omega\{11\bar{1}\}$ (Fig. 2).

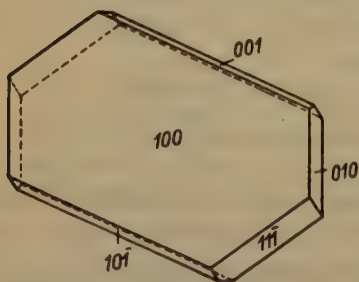


Fig. 2.

	Ber.	Beob.
(100): (010) =	—	*94° 40'
(100): (001) =	—	*86° 2'
(100): (101) =	—	*59° 50'
(100): (111) =	—	*66° 25'
(010): (001) =	—	*71° 29'
(010): (111) =	59° 44'	59° 42'
(010): (101) =	71° 35'	72° 3'
(001): (111) =	59° 58'	59° 53'

Spez. Gew. 1,635.

Spaltbarkeit nach (100) vollkommen, nach (010) deutlich. Auslöschungsrichtung auf (100) unter ungefähr 5° geneigt gegen die *c*-Achse im spitzen Winkel α ; durch (100) eine optische Achse sichtbar.

Die Gitterkonstanten, abgeleitet aus Schichtlinienabständen, sind

$$a = 11,2 \text{ \AA} \quad b = 7,67 \text{ \AA} \quad c = 7,68 \text{ \AA},$$

mit den oben genannten Winkeln α, β, γ der Kanten des Elementarkörpers. Dieser enthält zwei Moleküle mit der Zusammensetzung $C_{11}O_{17}ON \cdot HJ$ oder je ein solches des *d*- und des *l*-Salzes, mit den Molekularvolumen $M \cdot V = 309 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Es wurden ferner, um die Richtigkeit der Messungen zu prüfen, noch die Parameter $P_{[101]} = 13,0 \text{ \AA}$ (beob.), bzw. 12,96 (ber.) und $P_{[011]} = 8,96 \text{ \AA}$ (beob.), bzw. 8,92 \AA (ber.) ermittelt und an den Reflexionen 200, 300, 400, 600, 800, 900, 10.0.0 die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten von $\sin^2 \vartheta$ festgestellt.

II. Über das Verhältnis der *d, l*-Verbindung zu den Komponenten in kristallographischer Hinsicht.

Wir betrachten zunächst die beiden Jodhydrate, denen engere Beziehungen zu den anderen Halogeniden zunächst anscheinend nicht zukommen. Die Tatsache, daß die *d, l*-Verbindung ihr besonderes Gitter gegenüber den beiden Komponenten hat, ersieht man vor allem in der Feststellung, daß die strukturelle Einheit der ersteren mit zwei Molekülen wesentlich kleiner ist als jene des Jodides der *l*-Base mit acht Molekülen. Die Raumgruppe C_4 des razemischen Salzes enthält acht Symmetriezentren, welche die Ecken von acht Teilbereichen des Elementarkörpers bestimmen. Die beiden Jodatome mögen in solchen Eckpunkten, etwa in [000] und $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ liegen. In solchen Teilbereichen selbst verteilt sich der Atombestand der beiden Basenreste, die ein Symmetriezentrum nicht umschließen können. Die beiden Radikale sind spiegelbildlich gleich und ihre gegenseitige Lage ist durch ein Inversionszentrum zwischen ihnen bestimmt.

Die Reihe der Halogenide von Ephedrin und Pseudoephedrin bot Beispiele zur Erläuterung der Beziehungen zwischen dem Kristallgitter der optisch aktiven Verbindungen zu jenem der racemischen in größerer Anzahl. Dem Racemat kommt ein selbständiges Gitter zu; die *d,l*-Verbindung steht in kristallographischer Hinsicht zu den beiden Komponenten in dem gleichen Verhältnis wie das Doppelsalz zu seinen Komponenten. Diese Beziehung ist jetzt auch bei den Kristallen des Chlor- und Bromhydrates von Methylephedrin, die isomorph sind, festzustellen. Es ist hier der Fall gegeben, daß die strukturelle Einheit der beiden Kristallarten gleichviele Moleküle der einfachen Zusammensetzung, $4C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$, bzw. $2l-C_{11}H_{17}ON \cdot HCl + 2d-C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$, enthält. Im Kristallgitter des Racemates erscheint das Symmetriezentrum und es ergibt sich bei dieser Beziehung zwischen den beiden Elementarkörpern mit Rücksicht auf die Zähligkeit der Punktlagen als notwendige Folge die Zugehörigkeit des Racemates zu einem Kristallsystem, dessen Symmetrieklassen geringere Symmetrie haben. Die Kristalle der einfachen Komponenten gehören dem rhombischen (V^4 , bzw. V^3), jene der *d,l*-Verbindung dem monoklinen System (C_{2h}^5) an. Das Racemat erscheint im selbständigen Kristallbau mit anderem Schmelzpunkt, indem sich die beiden Paare spiegelbildlich gleicher Moleküle nicht in der gleichen Weise wie vier *l*-Moleküle zu einem Gitter vereinigen können. Die Bildung einer *d,l*-Verbindung ist möglich aus kristallographischen Gründen und zwar deswegen, weil es Raumgruppen gibt, die spiegelbildlich gleiche Bausteine zulassen; sie ist nicht etwa das Ergebnis einer zwillingsartigen Verwachsung von zwei Kristallarten.

In allgemeiner Zusammenfassung ergibt sich folgendes Bild von den Beziehungen zwischen dem Racemat und den Komponenten von kristallographischen Gesichtspunkten aus:

In der Natur des kristallisierten Zustandes, insbesondere in den Eigenschaften der Raumgruppen, ist es bedingt, daß die beiden spiegelbildlich gleichen Moleküle zwei Gitter bilden können, das eine mit einer und ein zweites mit beiden Molekülarten. Die beiden Möglichkeiten sind durchaus gleichwertig; es hat nicht die eine vor der andern einen Vorzug. Die zwei Moleküle sind, abgesehen von ihrer spiegelbildlichen Beziehung, gemäß welcher sie ein Zweistoffsystem darstellen, in jeder Hinsicht, vor allem auch im Energiegehalt, identisch. Das Racemat wird eine ebenso regelmäßig unter den gegebenen Bedingungen auftretende Zustandsform sein wie der Kristall der *d*- oder *l*-Verbindung. Die beiden Gitter sind aber grundsätzlich verschieden, also auch im Energiegehalt. Im Sinne der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten ist bei gegebener Tem-

peratur nur ein Zustand der absolut stabile, derjenige mit dem jeweils geringeren Energiegehalt, und im Sinne derselben Gleichgewichtslehre ergibt sich notwendig ein Umwandlungspunkt, in welchem neben dem Razemat die Kristalle der beiden Komponenten bestehen. Bei optisch aktiven Stoffen bilden die beiden spiegelbildlich Isomeren ein Zweistoffsystem eigener Art, ohne Verschiedenheit der Komponenten im Energiegehalt und mit einer in der Existenz von Kristallen mit spiegelbildlich gleichen Bausteinen bedingten und begünstigten Bildung einer zusammengesetzten kristallisierten Phase (Razemat).

Dem in den Chlor- und Bromhydraten von Methylephedrin gegebenen Fall kommt noch eine Besonderheit zu. Wir stellen fest, daß entsprechende Kanten des Elementarkörpers von Razemat und einfacher Komponente in ihren Längen einander in hohem Grade ähnlich sind. Andererseits ist aber zu vermerken, daß die Zahl der Fälle ohne eine solche Ähnlichkeit der Gitterkonstanten weitaus größer ist, wenn wir die Gesamtheit der bisher untersuchten Kristalle betrachten. In der Atomanordnung der Halogenide des Methylephedrins selbst wiederholt sich nicht der gleiche Grad der Ähnlichkeit. Wir vermögen nur wenige Aussagen bezüglich der Struktur zu machen. Bei den Salzen von *d,l*-Methylephedrin mögen die vier Halogenatome in Symmetriezentren liegen, höchstwahrscheinlich das allseits flächenzentrierte Prisma bildend. Für die Salze des *l*-Methylephedrins ist eine ähnliche Verteilung möglich. Wir können in den beiden Raumgruppen C_{2h}^5 und V^4 aber keine gleichartige Gruppierung von vier Punkten finden, welche als Schwerpunkte für den Atombestand der Basenreste in Betracht kommen sollten. Der Fall der beobachteten Parameterähnlichkeit ist wohl darin gekennzeichnet, daß das Kristallgitter von Razemat und einfacher Komponente in den Gitterkonstanten sehr ähnlich werden kann, daß dieser Ähnlichkeit der Dimensionen des Elementarkörpers nicht ein gleicher Grad der Ähnlichkeit der Atomanordnung zur Seite steht. Mit dieser Tatsache steht offenbar die Verschiedenheit der Reflexion von (100) in Verbindung. Bei den *d,l*-Salzen reflektiert diese Ebene in allen Ordnungen; bei jenen der *l*-Salze fallen die ungeraden Ordnungen aus. In der teilweise verschiedenen Neigung der Kanten des Elementarkörpers erscheint auch die äußere Ähnlichkeit wieder vermindert. Die Tatsache, daß bei solchen Paaren von Kristallgittern sich Ähnlichkeit von Parametern einstellen kann, steht offenbar in Zusammenhang mit der Raumbeanspruchung der Kristallbausteine. *d*- und *l*-Methylephedrin haben das gleiche Molekularvolumen. Es kann also wohl der Fall eintreten, daß ein Kristall, der neben Halogen vier Moleküle der einen Art enthält, einem solchen, der

je zwei von den beiden Arten in sich aufnimmt, in den Identitätsabständen in hohem Grade ähnlich wird, selbst bei größerer Verschiedenheit im innern Bau des Kristallgitters.

Eine ähnliche Beziehung findet man nicht bei den beiden Jodiden. Aber es steht offenbar das *l*-Methylephedrinhydrojodid der zweiten Modifikation von *d,l*-Methylephedrinhydrobromid sehr nahe. Die *a*- und *b*-Achsen sind nur um einige Prozente verschieden; die *c*-Achse ist beim Jodid angenähert das Doppelte von jener des Bromids. Das Razemat hat die kleinere strukturelle Einheit mit vier Molekülen und gehört damit zu einer Kristallklasse mit geringerer Symmetrie. Der Fall der kristallographischen Verwandtschaft der beiden Halogenide ist mit den zuletzt beschriebenen Fällen auf eine Stufe zu stellen. Zur großen Ähnlichkeit in den Gitterkonstanten gehört nicht ein gleich hoher Grad der Ähnlichkeit in der Gruppierung der Kristallbausteine.

Nach dem Befund am *l*-Methylephedrinhydrojodid kommt dem Basenradikal in einer Richtung eine verhältnismäßig große Ausdehnung zu. Die zugehörige Länge kann etwas weniger als 15,5 Å betragen, wobei eine obere Grenze noch nicht festgelegt ist. Parallel der langen *a*-Achse (etwa 17 Å) der beiden andern *l*-Halogenide dürfte ebenfalls eine Hauptausdehnungsrichtung des Basenradikales liegen. Der zugehörige Durchmesser kann jetzt nicht größer als 17 Å sein. In andern Richtungen sind die Dimensionen des Moleküls angesichts der Parameter der Elementarkörper wesentlich kleiner. Man darf schließen, daß es in einer Richtung langgestreckt ist, mit einem großen Durchmesser von etwa 15 Å.

Der Firma E. Merck in Darmstadt, die in freundlichem Entgegenkommen die Stoffe für die Untersuchung geliefert hat, wollen wir auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen. Ferner danken wir der Münchener Universitätsgesellschaft für ihre Zuwendung, von der Gebrauch gemacht wurde. Herr Dr. O. Kraus hat uns bei der Herstellung der Dreh-spektrogramme unterstützt.

Eingegangen den 31. Mai 1934.

Cholesteryl Salicylate.

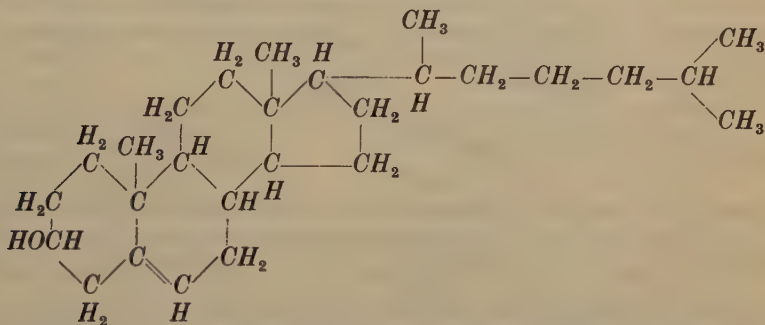
By

Sterling B. Hendricks in Washington.

(With 3 figures.)

Interest in cholesteryl salicylate derived from the fact that it is an optically active compound crystallizing in large triclinic crystals. The course of a more extended study on the optical activity of the crystals led to some observations on the structural unit of such a substance that seem to be at variance with concepts held by some other workers.

Preparation of compounds. Cholesterol, $C_{27}H_{46}O$, the structural formula of which¹⁾ is probably as shown below, was isolated from spinal cords of cattle. This material was purchased from the Pfansthiel Chem. Co.



Crystals for analysis were obtained from the 8th fractional crystallization in C_2H_5OH (95%) and comprised about 2% of the starting material.

Cholesteryl salicylate was prepared by heating cholesterol with a large excess of salicylic acid (m. p. 157°) at $160-170^\circ$ for 4 hours²⁾. Excess cholesterol and salicylic acid were removed with hot 95% C_2H_5OH . The cholesteryl salicylate and cholesteryl ether ($C_{27}H_{45})_2O$, formed in the reaction (30–50% yield) were purified by crystallization from $CHCl_3 - C_2H_5OH$ mixtures. A separation of the two compounds proved to be difficult but was effected in a semi-mechanical manner from the same solvent. The bromine compounds required for chemical analyses were prepared by action of Br_2 in CS_2 solution, the CS_2 later being removed under vacuum.

1) A. Windaus, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **213** (1932) 147.

2) L. Golodetz, Chem.-Ztg. **81** (1907) 1215; E. Artini, Accad. naz. Lincei (5) **19 I** (1910) 782.

Repeated fractional crystallization of cholesterol and cholesteryl salicylate without alteration of analyses leaves no reasonable doubt but that the empirical formulas are $C_{27}H_{46}O$ and $C_{34}H_{50}O_3$. The melting point of cholesteryl salicylate (175°) reported by Golodetz and the optical activity $[\alpha]_D^{15} - 53.8^\circ$ in $CHCl_3$ given by Artini are probably in error due to admixture of cholesteryl ether, the presence of which they failed to recognize. Physical constants of the various compounds prepared are summarized in table I. The analyses were made by micromethods. Refractive indices were determined by the microscopic immersion method.

Table I. Physical Constants of Some Cholesterol Derivatives.

	Cholesterol	Cholesterol dibromide	Cholesteryl ether	Cholesteryl ether dibromide	Cholesteryl salicylate	Cholesteryl salicylate dibromide
Empirical formula	$C_{27}H_{46}O$	$C_{27}H_{46}OBr_2$	$(C_{27}H_{46})_2O$	$(C_{27}H_{46})_2OBr_2$	$C_{34}H_{50}O_3$	$C_{34}H_{50}O_3Br_2$
Melting point	147.5–148.5	119	—	—	178.5	—
$[\alpha]_D^{25}$ in $CHCl_3$	— 39.3	—	— 46.3	—	— 17.3	—
Composition, $\left\{ \begin{array}{l} C \\ H \\ Br \end{array} \right.$		59.22 59.32 8.49 8.86 8.70 29.26 29.25 29.31		60.48 60.32 60.24 8.44 8.45 8.48 29.76 30.00	80.28 80.57 80.60 9.95 10.01 10.02	61.28 61.24 61.45 7.56 7.62 7.64 23.99 24.13 24.16
Refractive Indices $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{array} \right.$	1.520 1.532 1.566		1.520 1.532 1.562		1.522 1.56 1.661	
			acicular 11 to α			

X-ray Diffraction Measurements on Cholesteryl Salicylate. Crystals were grown by slow cooling of $CHCl_3 - C_2H_5OH$ solution. Crystallographic constants measured on an optical goniometer checked closely those found by Artini.

Rotating crystal and equatorial zone Weissenberg goniometric photographs were taken, using CuK radiation, with the crystallographic axes as axes of rotation. The crystallographic constants as determined from these photographs are listed in table II in comparison with the more accurate optical values of Artini. It was found that the interference maxima for CuK_α , scattered from the well developed (010) face of cholesteryl salicylate coincided almost exactly with the maxima for $CuK \beta$

Table II.
Crystallographic Constants for Cholesterol Salicylate.

	X-ray Goniometer	Optical Goniometer (Artini)	Adjusted Lattice Constants
a_0	9.78 Å		9.68
b_0	12.52		12.52
c_0	6.42 Å		6.31
γ^*	Angles of the reciprocal	85° 49'	85° 53'
α^*	lattice	77° 45'	77° 41'
β^*		83° 54'	84° 1'
α	92° 58'	92° 56.5'	92° 56.5'
β	101° 54'	101° 58.5'	101° 58.5'
γ	95° 20'	95° 14'	95° 14'
p_0/r_0	0.6647	0.6536	
q_0/r_0	0.5038	0.4952	
a/b	0.7844	0.7736	
c/b	0.5127	0.5044	
Calc. mol. wt.	522.2		508.1
Observed density	1.1284	Mol wt. for $C_{34}H_{50}O_3$ 506.39	
Space group	$P 1$		

scattered from (0001) of β Al_2O_3 which was used as a reference substance. The value of $d_{(010)}$ was thus found to be 12.460 Å. This value was used with the constants as given by Artini to obtain the adjusted lattice constants of table II; these are to be taken as the most accurate values. The molecular weight calculated from these adjusted constants and from the density as determined by the centrifugal suspension method is 508.1; agreeing to within 0.4% with that calculated for $C_{34}H_{50}O_3$.

Some x-ray data from equatorial zone Weissenberg goniometric photographs are summarized as table III. The optic orientation as determined by measurements on a Federow universal stage is shown in Fig. 1.

Discussion. The lattice dimensions listed in table I are chosen so that the two planes of greatest spacing are (010) and (100). The plane of greatest spacing reflecting in the first layer line with c as the axis of rotation was taken as (001). This selection of axes corresponds to the crystallographic one based on face development and is in accord with Bravais' law as modified by Friedel¹). Such a unit of structure contains 1 $C_{34}H_{50}O_3$ and its maximum linear dimension is 18.9 Å.

1) Friedel, G., *Leçons de Cristallographie*, p. 16 (1926).

Table III. Weissenberg Photographic Data from Cholesteryl Salicylate *c* Axis, Equatorial Zone.

	0 <i>k</i> 0	1 <i>k</i> 0	2 <i>k</i> 0	3 <i>k</i> 0	4 <i>k</i> 0	5 <i>k</i> 0	1 <i>k</i> 0	2 <i>k</i> 0	3 <i>k</i> 0	4 <i>k</i> 0
h00		m. s.	m. s.	m. w.	m.	v. w.				
h10	v. s.	m. s.	a.	w.	m. w.	m. w.	v. s.	s.	m. w.	m. w.
h20	v. w.	m. s.	s.	a.	m.	w.	v. w.	s.	a.	m.
h30	s.	m. s.	v. w.	m. w.	m.	w.	s.	m. s.	v. w.	m. w.
h40	m. s.	a.	w.	m. w.	m.	a.	v. w.	w.		
h50	w.	w.	m. s.	m. s.	m. w.	v. w.	v. w.	w.		
h60	w.	m. w.	m.	m.	v. w.		v. w.	v. w.		
h70	w.	w.	m. w.							
h80	v. w.	v. w.								

a axis, equatorial zone

	0 <i>k</i> 1	0 <i>k</i> 2	0 <i>k</i> 3	0 <i>k</i> 4	0 <i>k</i> 1	0 <i>k</i> 2	0 <i>k</i> 3
001	v. s.	m. s.	w.	v. w.			
011	v. s.	a.	v. w.	v. w.	v. s.	w.	v. w.
021	s.	m. s.	m. w.		m. w.	w.	m. s.
031	m.	v. s.	w.		m.	m. s.	v. w.
041	w.	m. w.	v. w.		w.	m. s.	v. w.
051	m.	m. w.	w.		w.	s.	
061	a.	m. w.	w.		w.		
071	v. w.				v. w.		

Abbreviation v. s., very strong; s., strong; m. s., medium strong; m., medium; m. w., medium weak; w., weak; v. w., very weak; a., absent.

In many structure analyses of organic crystals the assumption has been made that some knowledge of molecular orientations could be gained from the dimensions of the selected unit of structure. Later work guided by data on anisotropic properties of crystals has often demonstrated the danger in this procedure¹⁾. Bernal²⁾ has used such an argument in structure studies of sterols and has obtained internally consistent results from a number of compounds. He and Crowfoot³⁾ have adduced the following dimensions for cholesteryl bromide: $3.95 \times 7.45 \times 21.4$ Å. A molecule with these dimensions, even neglecting the addition of the

1) A typical example is afforded by acenaphthene in which the structure as suggested by Bragg (Proc. phys. Soc. London **34** (1922) 45) was shown to be quite incorrect by K. S. Krishnan, B. C. Guha and K. Banerje (Philos. Trans. Roy. Soc. London **231** (1933) 235). Some more recent work in which this assumption has been made is: E. Hertel, Z. physik. Chem. (B) **7** (1930) 188; *ibid* (B) **11** (1934) 279; and later papers; W. A. Caspari, Proc. Roy. Soc. London (A) **136** (1932) 82.

2) J. D. Bernal, Nature, Feb. 20 (1932); J. Soc. chem. Ind. **51** (1932) 466.

3) J. D. Bernal and D. Crowfoot, Trans Faraday Soc. **29** (1933) 4038.

salicylate group, could not be included in a structural unit, such as that of table II, for cholesteryl salicylate.

There are, of course, an infinite number of possible units of structure for cholesteryl salicylate and the difficulty might only be that the one selected was not suitable for the above comparison. The optical properties of the crystal might next be used as a guide. These properties must be rather close to those of the individual molecule in an isotropic medium having the mean polarization of the actual crystal. The presence of the highly anisotropic benzene group renders difficult any interpretation of the optical data in terms of molecular orientation. Despite this it might be thought that γ , the direction of maximum polarization in the crystal, is approximately along the greatest dimension of the molecule as conceived by Bernal and Crowfoot. If this is taken as the direction of b' then freedom is still permitted in selecting a' and c' , one choice being that of figure 2 shown also on figure 1. This unit of structure has $a' = 9.8 \text{ \AA}$, $b' = 23.7 \text{ \AA}$, $c' = 6.4 \text{ \AA}$, $\alpha' = 67.5^\circ$, $\beta' = 102.0^\circ$, $\gamma' = 46.3^\circ$ with $d_{(001)} = 4.19$, giving as possible cholesteryl salicylate dimensions $4.19 \times 9.8 \times 23.7 \text{ \AA}$. The indices become $h' = h$, $l' = l$, and $k' = 2h + k + 2l$, the basal plane $(001)'$ being $(0\bar{2}1)$ which does indeed give a rather intense first order reflection and normal decline of intensity with increasing order.

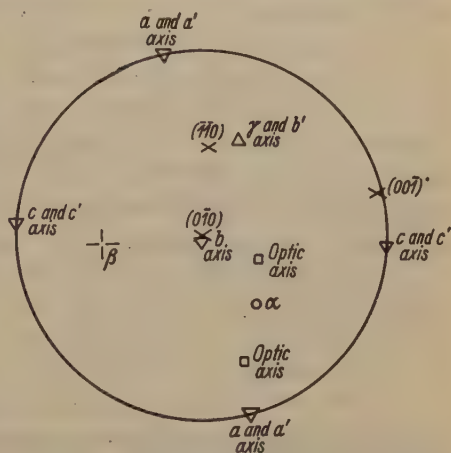


Fig. 1. Stereographic projection showing the optic orientation of cholesteryl salicylate.

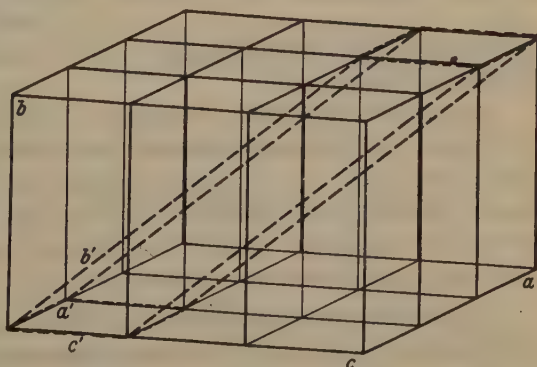


Fig. 2. An alternative unit of structure for cholesteryl salicylate.

It is perhaps apparent to most workers that the relationships between cell dimensions and molecular orientations are, at best, but approximate empirical ones. Actually the only requirement of space group theory is that the unit of structure should define the atomic positions. Thus

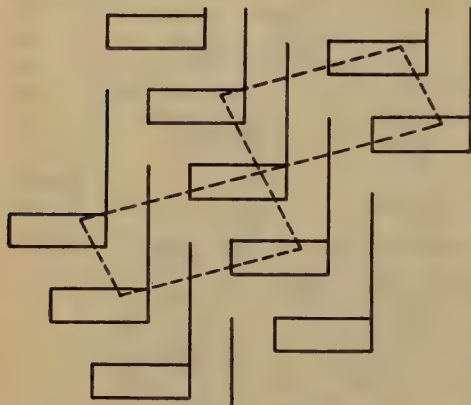


Fig. 3. A two dimensional schematic drawing of a lattice, formed by repeating a figure, in which there cannot be primitive translations defining a cell that contains the complete figure alone.

the cholesteryl salicylate molecule might, with any translation of axes, extend across several units of structure nor need there be any unit containing but one molecule that would still give rational indices for the crystal planes¹). The atoms in the unit of structure corresponds, of course, to an integral number of molecules but might in reality constitute parts of several. This condition is graphically illustrated in two dimensions in figure 3. Any confusion that might exist is probably resident in the fact that complete

molecular crystal structures have only been worked out for simple symmetrical compounds.

The optical data from cholesterol and cholesteryl ether need not give directly the apparent molecular anisotropies since the unit of structure of each compound contains at least two molecules in the above sense. Cholesteryl salicylate does not show the interesting phenomenon of "smear" reflections observed by Bernal and Crowfoot for some other compounds that form liquid crystals.

Liquid Crystals. Cholesteryl salicylate melts to a clear liquid at 178.5° which if held at 180° for some time can be supercooled to undergo a monotropic transition at $167.0 - 168.0^\circ$ to a liquid crystal phase which does not show the color phenomena discovered by F. Reineitzer²). This phase can be cooled below 150° before solidifying into a form having the melting point and optical properties of the original crystals. It

1) A. Müller, *Helv. chim. Acta* **16** (1932) 155 states. "... Unter diesen unendlich vielen geometrischen Zellen befindet sich notwendigerweise eine, die die Molekel in sich enthält.

2) *Monatshefte f. Chem.* **9** (1888) 421.

thus would seem that the structure of the liquid crystal phase does not resemble that of the stable crystal form.

In the course of his extensive work on liquid crystals, D. Vorländer¹⁾ has pointed out a number of chemical and geometrical characteristics of molecules that form liquid crystals. Bernal and Crowfoot have collated these criteria, and the suggestions of a number of other workers, in the light of present knowledge of molecular structure. It might here be pointed out that save perhaps for cases like ammonium oleate a most necessary requirement seems to be an angular appendage attached to a molecule of the necessary form. This angular grouping, so often a methoxy or ethoxy, usually contains nitrogen or oxygen atoms both of which are now thought to have approximately orthogonal valencies. If this indeed is the case it would seem that one criterion for liquid crystal formation might be the old one of mere mechanical keying.

I am deeply indebted to Dr. G. E. Hilbert for direction in the course of chemical difficulties and to Mrs. M. S. Sherman and Dr. R. T. Milner for the necessary micro analyses.

Summary. In the interpretation of x-ray diffraction data from cholesteryl salicylate it is pointed out that dimensions of units of structure need not in general be related to dimensions of the constituent molecules. It is suggested that the unusual propensity for liquid crystal formation of some molecules containing NR_x and/or OR_2 groups (where R is other than hydrogen) is resident in the approximate orthogonality of the oxygen and nitrogen valencies.

1) See Z. Kristallogr. 79 (1931) 62 for a summary.

Bureau of Chemistry and Soils, Washington, D. C.

Received May 23th, 1934.

The Crystal Structure of Stannite, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.

By

L. O. Brockway in Pasadena.

(With 2 figures.)

The crystal structure of stannite was investigated by R. Gross and N. Gross in 1923¹⁾ with the aid of powder photographs. They reported a tetragonal unit-cell $a_0 = 5.577 \text{ \AA}$; $c_0 = 5.180 \text{ \AA}$ with: *Sn* at 000; *Fe* at $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; 2Cu at $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; and 4S at undetermined positions. It was pointed out in an abstract²⁾ that these values for the dimensions of the unit-cell lead to an axial ratio of $a : c = 1 : 0.9287$ whereas a careful crystallographic examination of stannite by Spencer³⁾ in 1901 gave $a : c = 1 : 0.9827$. This discrepancy cannot be ascribed to a typographical error since Spencer tabulates the measurements made on the angle between the developed faces (001) and (101) on several specimens (this angle being $44^\circ 30'$) while the other investigators report the actual dimensions of the cell.

The incompleteness of the foregoing study as well as the interest attached to obtaining accurate values of the interatomic distances in sulfide minerals made desirable a reinvestigation of the structure of stannite. The unexpected result of a previous study of chalcopyrite⁴⁾ also indicated the need for a closer investigation of stannite. Crystals from Oruro, Bolivia, kindly provided by Professor Charles Palache, were used in the preparation of oscillation photographs and Laue photographs. These photographs looked very similar to those of chalcopyrite, but their analysis led to a structure based on a different space-group and having a quite different arrangement of metal atoms.

Unit of Structure and Space-Group Symmetry. The specimen, a tiny fragment of about one-tenth of a cubic millimeter in volume with only one developed face, was chosen because it was one of the few pieces in our sample which did not appear to be twinned. Photographs taken with the x-ray beam perpendicular to the developed face showed a pair of perpendicular symmetry planes with a twofold axis; the same symmetry elements appeared in photographs taken with the x-ray beam

1) R. Gross and N. Gross, *Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont.* **48** (1923) 413.

2) Z. *Kristallogr.* **60** (1924) 501.

3) L. J. Spencer, *Z. Kristallogr.* **85** (1901) 468.

4) L. Pauling and L. O. Brockway, *Z. Kristallogr.* **82** (1932) 188.

impinging on the face of the crystal at an angle of 45° . The presence of two pairs of perpendicular symmetry planes separated by 45° fixes the x-ray point-group symmetry as that of D_{4h} ; the four-fold reflection axis indicated by the characteristic face development as described by Spencer hence determines the point-group symmetry of stannite to be that of D_{2d} . The a - and b -axes were chosen so that they lay 45° from the vertical symmetry planes in accordance with the convention of Hermann.

This choice of point-group symmetry was tested with the aid of photographs taken with the x-ray beam parallel to the four-fold axis. Since the structure deduced below based on D_{2d} is changed into one of lower symmetry based on S_4 by simply interchanging the iron with half of the copper atom positions and since copper and iron have nearly equal scattering powers for x-rays, it was recognized that photographs obtained from crystals having the structure of lower symmetry would very closely approximate the higher symmetry character with discrepancies appearing only in the intensities of the weaker reflections from planes for which the metal atom scattering is not all in phase. In the photographs taken along the c -axis the structure based on S_4 would require the four-fold axis while that based on D_{2d} requires the presence of four vertical symmetry planes as well. The irregular shape of the crystal caused unequal absorption in different directions, but the symmetry planes were as well defined as the four-fold axis. The evidence, which is not at all conclusive, could be improved by the examination of photographs from a thin section of a large single crystal; but such crystals are not available. In the absence of any positive discrepancy the point-group symmetry is chosen to be that of D_{2d} .

Oscillation photographs taken with 45° oscillation of the crystal about the c -axis from (110) using zirtonia-filtered Mo radiation afforded measurements on the equatorial zone and layer line spacings which lead to the values $a_0 = 5.46 \text{ \AA}$ and $c_0 = 5.36 \text{ \AA}$. However, at least six faint but apparently real reflections occurred which would require c_0 to be doubled. When gnomonic projections were prepared from Laue photographs No. 8 and 9 obtained with the x-ray beam parallel to (100) and (110), respectively, the following forms were found which gave reflections at $n\lambda$ values of 0.15 to 0.20 \AA calculated on the basis of the small unit: {20.11}, {249}, {287}, {029}, {467}, {465}, {681} and {863}. In addition the following forms gave reflections at $n\lambda$ values of 0.21 to 0.22 \AA : {42.13}, {4.10.9}, {285}, {0.6.13} and {247}. Since the short wave-length limit of the incident radiation was 0.24 \AA these thirteen reflections eliminate the unit with $c_0 = 5.36$. If c_0 is doubled all of the data obtained on the

Laue and oscillation photographs is accounted for; the true unit may hence be assumed to have the dimensions

$$a_0 = 5.46 \text{ \AA}, c_0 = 10.725 \text{ \AA}.$$

The value for c_0 is the average of those determined from the observed separation of nineteen pairs of reflections on the oscillation photograph; the value for a_0 is the average result of four measurements in the equatorial zone. These dimensions give an axial ratio for the pseudo-cubic unit (used by the previous investigators) of $a : c = 1 : 0.982$, in agreement with Spencer's value of 0.9827. Measurements on the dimensions of the gnomonic net of the projection of the (100) Laue photograph give 0.983. The ratio of the true unit-cell is $a : c = 1 : 1.964$.

The density calculated for $2\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ in the unit is 4.44; Spencer's observed value for the density of stannite is 4.45.

The face-centered and end-centered lattices were eliminated by reflections in the first order from fourteen forms in which h is even and k is odd, such as $\{2.1.13\}$, $\{259\}$, $\{235\}$, $\{433\}$ etc. No reflections in the first order from forms with $h + k + l$ odd were observed; accordingly the body centered lattice was assumed to be the correct one. The only space-groups based on this lattice and isomorphous with the point-group D_{2d}^{11} are $D_{2d}^{11} - I\bar{4}2m$ and $D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d$. The latter does not allow reflections from forms $\{hhl\}$ having $\frac{1}{2}(2h + 1)$ odd, while D_{2d}^{11} has no such restrictions. The two forms $\{22.14\}$ and $\{11.12\}$ gave fairly strong reflections at $n\lambda$ values of 0.35 and 0.39 \AA , respectively; therefore D_{2d}^{12} is eliminated, and the correct space-group is shown to be

$$D_{2d}^{11} - I\bar{4}2m.$$

The Atomic Arrangement. The atoms to be placed in the unit-cell are 4Cu , 2Fe , 2Sn and 8S . The sets of equivalent positions for D_{2d}^{11} given in Wyckoff's tabulation are twofold (a , b), fourfold (c , d , e), eightfold (f , g , h , i) or sixteenfold (j). The iron and tin atoms are placed in a and b , respectively. The copper atoms may be placed in c , d or e . If we put 4Cu in c the structure factor for all of the metal atoms is

$$F_{hkl} = 2F_{\text{Fe}} + (-1)^l 2F_{\text{Sn}} + 2F_{\text{Cu}} \{(-1)^h + (-1)^k\}.$$

On the oscillation photograph mentioned above $\{336\}$ is observed to be stronger than $\{224\}$. If now we allow for the sulfur contribution in the most favorable way for fulfilling the observed comparison by adding $8F_{\text{S}}$ to the strong reflection and subtracting $8F_{\text{S}}$ from the weaker, we have

$$F'_{336} = 2F_{\text{Fe}} + 2F_{\text{Sn}} - 4F_{\text{Cu}} + 8F_{\text{S}} (= 79.2)$$

$$F'_{224} = 2F_{\text{Fe}} + 2F_{\text{Sn}} + 4F_{\text{Cu}} - 8F_{\text{S}} (= 101.1).$$

The indicated numerical values, calculated with the aid of the Pauling-Sherman F -values, show that there is no possible arrangement of the sulfur atoms which will compensate for the different contributions to the two reflections made by the copper atom scattering. Accordingly, c is eliminated.

The positions e may also be eliminated. The reflection from the form {448} is observed to be from five to ten times as strong as that from {410}. The structure factor from the metal atoms alone is the same for both forms:

$$F_{hkl} = 2F_{Fe} + (-1)^l 2F_{Sn} + 4F_{Cu} \cos lu.$$

If we again allow for the sulfur contribution by subtracting $8F_S$ from the observed weaker reflection we have

$$\sqrt{I_{110}} = \sqrt{\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}} (2F_{Fe} + 2F_{Sn} + 4F_{Cu} - 8F_S) = 308.$$

For the {448} reflection the most favorable value of the parameter u will lead to $\cos 8u = +1$; therefore, adding the $8F_S$ we have

$$\sqrt{I_{448}} = \sqrt{\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}} (2F_{Fe} + 2F_{Sn} + 4F_{Cu} + 8F_S) = 139.$$

It is evident that for this comparison the copper scattering must be just out of phase with that of iron and tin in the {410} reflection to account for the observed relative intensities. This condition is met by the set of positions d ; and the positions of the $4Cu$ have now been rigorously determined. The coordinates of the metal atoms are

$$2Fe \text{ in } 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}. \quad (a)$$

$$2Sn \text{ in } 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0. \quad (b)$$

$$4Cu \text{ in } 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{3}{4}, \frac{1}{2}0\frac{1}{4}, \frac{1}{2}0\frac{3}{4}. \quad (d)$$

This arrangement is that of cubic closest packing of the metal atoms which is observed in sphalerite.

Consideration of the positions of the eight sulfur atoms leads to six possible arrangements. They may be divided into two sets of four each occupying c and e or e and e' with the parameters u and u' , or they may be equivalent and occupy one of the eightfold sets f, g, h and i . The respective structure factors for the first five arrangements are as follows:

$$c \text{ and } e: +2F_S \{(-1)^h + (-1)^k\} + 4F_S \cos lu$$

$$e \text{ and } e': +4F_S \cos lu + 4F_S \cos lu'$$

$$f: +4F_S (\cos hu + \cos ku)$$

$$g: +(-1)^l 4F_S (\cos hu + \cos ku)$$

$$h: +4F_S \{(-1)^h + (-1)^k\} \cos lu.$$

The structure factor for the metal atoms in the positions given above is

$$2F_{Fe} + (-1)^l 2F_{Sn} + (-1)^k (i)^l 2F_{Cu} \{1 + (-1)^l\}.$$

The form {440} is observed to reflect more strongly than {420}. The theoretical intensity expression which involves c and e or e and e' or h does not distinguish between these two forms (except for the factors which make the form with the smaller interplaner distance reflect less strongly); therefore these arrangements are eliminated. Similarly the intensity expression based upon $8S$ in f or g does not distinguish between the forms {325} and {321} whereas {325} is observed to reflect more strongly. The sulfur atoms accordingly can be placed only in the positions:

$$uu\bar{v}, u\bar{u}v, u + \frac{1}{2}u + \frac{1}{2}v + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}\frac{1}{2} - u\frac{1}{2} - v, \\ \bar{u}\bar{u}v, \bar{u}u\bar{v}, \frac{1}{2} - u\frac{1}{2} - u\frac{1}{2}v + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u\frac{1}{2}u + \frac{1}{2}\frac{1}{2} - v.$$

Theoretical intensity curves have been calculated for a large number of forms by means of the formula

$$I_{hkl} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} |F_{hkl}|^2$$

with

$$F_{hkl} = \sum_j F_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}.$$

The observed comparison {660} > {420} fixes u between 0.23 and 0.27 since outside of that range for u the calculated intensity of reflection for {420} is not less than five times that for {660}. The parameter v is given an approximate value by the observed comparison {336} > {224}. The theoretical intensities for these two forms were calculated for the whole range of v for the following values of u : 0.23, 0.24, 0.25, 0.26, 0.27. Only between the values 0.100 and 0.140 for v is the calculated intensity of {224} as small as that for {336}.

Figure 4 shows the more accurate determination of the parameters. In each of the hatched areas the indicated observed intensity comparison is violated by the respective calculated comparisons. The comparison {848} greater than twice {648} is based on the observed relative intensities of the weaker component of the *Mo-K α* doublet in the reflection {848} and the stronger component of the doublet in the {648} reflection. The small unhatched area indicates the limits of the possible variation of the parameters. The most probable values are chosen as

$$u = 0.245 \pm 0.002, v = 0.132 \pm 0.002.$$

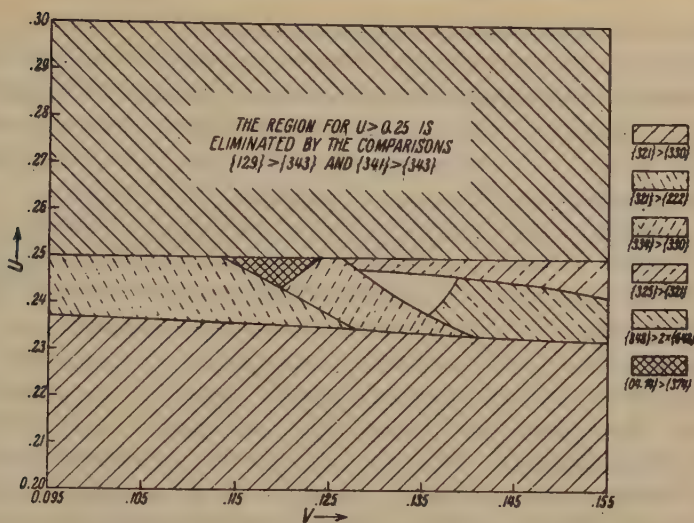


Fig. 1. Intensity comparisons limiting the parameters.

Description of the Structure. The structure found, in Figure 2, is closely similar to that of chalcopyrite and that of sphalerite. Each sulfur atom is surrounded by four metal atoms, two copper, one iron, and one tin, located at the corners of a not quite regular tetrahedron. Each metal atom is similarly surrounded by four sulfur atoms. In contra-distinction to the arrangement in chalcopyrite the copper atoms occupy planes by themselves. The copper-sulfur distance of $2.31 \pm 0.03 \text{ \AA}$ is smaller than the sum of the tetrahedral radii¹⁾, 2.39 \AA , but is in good agreement with the observed copper-sulfur distances in sylvanite²⁾, $2.285 \pm 0.014 \text{ \AA}$; enargite³⁾, $2.32 \pm 0.03 \text{ \AA}$; binnite⁴⁾ $2.28 \pm 0.03 \text{ \AA}$;

1) L. Pauling and M. L. Huggins, Z. Kristallogr. 87 (1934) 205.

2) L. Pauling and R. Hultgren, Z. Kristallogr. 84 (1933) 204.

3) L. Pauling and S. Weinbaum, Z. Kristallogr. 88 (1934) 48.

4) L. Pauling and E. W. Neuman, Z. Kristallogr. 88 (1934) 54.

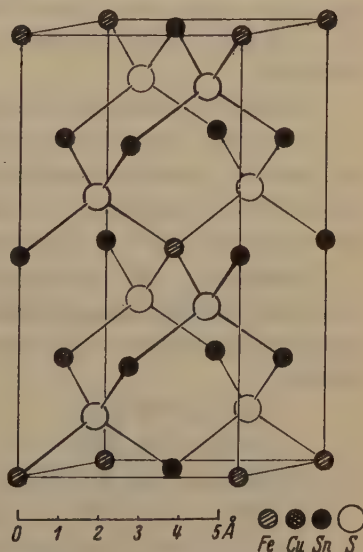


Fig. 2. The arrangement of atoms in the unit of structure of stannite.

wolfsbergite¹⁾ $2.29 \pm 0.04 \text{ \AA}$; and chalcopyrite²⁾ $2.32 \pm 0.03 \text{ \AA}$. The tin-sulfur distance is $2.43 \pm 0.03 \text{ \AA}$ for which the radius sum is 2.44 \AA . The iron-sulfur distance of $2.36 \pm 0.03 \text{ \AA}$ is much larger than that in chalcopyrite, $2.20 \pm 0.03 \text{ \AA}$, or in any other iron-sulfur compound which has been studied. No satisfactory explanation has been found for the stability of a structure with such an anomalous bond distance.

The other structure mentioned above, based on the space-group S_4^2 , is as plausible in every respect as the one just described. The bond arrangement is again just that of sphalerite. The only difference lies in the interchange of the two iron with two of the copper atoms so that the copper atoms would no longer occupy planes by themselves; and probably there would be somewhat different values for the sulfur atom positions which would now involve three parameters. A set of values for the three parameters was chosen for which the tin-sulfur and copper-sulfur distances were only slightly altered while the iron-sulfur distance was reduced toward the observed value in chalcopyrite; but calculated intensities based on this structure gave rather poor agreement with the observed intensities of reflection. A complete test involving all possible sets of parameter values was not attempted. The difficulty of distinguishing between these structures by means of x-ray photographs has already been mentioned; and while the study of better crystal specimens might lead to the structure of lower symmetry the choice made here is compatible with the symmetry characteristics of the best Laue photograph obtainable.

It may be pointed out that the two previously described structures for chalcopyrite also differ in the positions of the copper atoms; but in that case the structure found to be correct, which does not have the copper atoms segregated in planes, requires a larger unit-cell and the appearance of reflections from some additional forms.

Summary. The tetragonal crystal stannite has been investigated with the use of oscillation and Laue photographs. The unit-cell $a_0 = 5.46 \text{ \AA}$, $c_0 = 10.725 \text{ \AA}$ contains $2\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Space-group $D_{2d}^{11} - I\bar{4}2m$; atomic positions

2Fe in 000 , $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

2Sn in $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$

4Cu in $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

8S in uvv , $u\bar{u}\bar{v}$, $u + \frac{1}{2}u + \frac{1}{2}v + \frac{1}{2}$, $u + \frac{1}{2}\frac{1}{2} - u\frac{1}{2} - v$,

$\bar{u}\bar{u}\bar{v}$, $\bar{u}u\bar{v}$, $\frac{1}{2} - u\frac{1}{2} - u\frac{1}{2}v + \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} - u\frac{1}{2}u + \frac{1}{2}\frac{1}{2} - v$

1) W. Hofman, Z. Kristallogr. 84 (1933) 177.

2) L. Pauling and L. O. Brockway, Z. Kristallogr. 82 (1932) 188.

with $u = 0.245 \pm 0.002$ and $v = 0.132 \pm 0.002$. The structure closely resembles that of chalcopyrite but can not be obtained from it by substituting half of the iron by tin atoms. Smallest interatomic distances are $Cu-S = 2.31 \pm 0.03 \text{ \AA}$, $Fe-S = 2.36 \pm 0.03 \text{ \AA}$ and $Sn-S = 2.43 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

I am glad to acknowledge my indebtedness to Professor Linus Pauling for suggesting the investigation and for invaluable aid in pursuing it.

Received June 8th, 1934.

The Crystal Lattice of Oxalic Acid Dihydrate $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ and the Structure of the Oxalate Radical¹⁾.

By

W. H. Zachariasen in Chicago.

(With 2 figures.)

1. Introduction.

In connection with our systematic investigations on the structure of oxygenic radicals we have made a thorough examination of the crystal lattice of oxalic acid dihydrate. The Laue- and the oscillating crystal methods were used.

For the dimensions of the monoclinic unit cell we found:

$$a = 6.12 \pm .02 \text{ \AA} \quad b = 3.61 \pm .01 \text{ \AA} \quad c = 12.03 \pm .03 \text{ \AA} \quad \beta = 106^\circ 12'.$$

With two molecules per unit cell we calculate a density of 1.63, as against the reported values 1.63—1.65. The space group is $P2_1/n - C_{2h}^5$.

The results of the examination by H. Hoffmann and H. Mark¹⁾ are thus confirmed.

2. Determination of the Parameters.

The influence of the hydrogen atoms on the intensity of reflections may safely be neglected. With oxygen and carbon atoms in general positions the total number of parameters for these atoms is twelve.

Our data show that the projection of the structure on the b -face must exhibit pseudo reflection planes parallel to the faces (101) and (10 $\bar{3}$), which are nearly at right angles. Because of this feature we found it desirable at first to determine the x - and z -parameters. Other helpful observations were the strong intensities of the reflections 202, 404, 20 $\bar{4}$, 10 $\bar{5}$, 1.0.11, 00.10 and 30 $\bar{5}$. With a moderate amount of numerical calculation these observations led to a unique²⁾ and rather accurate determination of the eight parameters in the x - and z -direction.

The determination of the four remaining parameters naturally was an easy matter, as we now could utilize all our observations. The final parameter values are listed in table I.

1) The results of this paper were presented for the American Physical Society at the Washington meeting April 27th 1934.

2) Z. physik. Chem. 111 (1924) 321.

3) We could not uniquely distinguish between carbon and oxygen atoms, so for this purpose the interatomic distances were used.

In the remaining tables a selection of our observations are given, together with the amplitudes calculated by means of the data of table I. The scattering powers for carbon and oxygen as given by R. W. James and G. W. Brindley¹⁾ were used in the calculations.

Table I. Parameter Values.

	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$
C	-15°	15°	20°
O_I	32	-22.5	54
O_{II}	-80	80	15
O_{III}	-160	-135	62.5

Accuracy: x -parameters 4° , y -parameters 5° , z -parameters 2° .

3. Discussion of the Results.

Fig. 4 shows the crystal lattice projected on the *b*-face. The pseudo reflection planes parallel to the planes (101) and (10 $\bar{3}$) are clearly seen:

The structure of the oxalate group is shown in fig. 2. The six atoms comprising the radical all lie in the same plane. The distance between the two carbon atoms (across a center of symmetry) is 1.59 \AA , with a probable error of about $.07 \text{ \AA}$. The distance from carbon to the two nearest oxygen atoms is 1.25 \AA (probable error about $.05 \text{ \AA}$). It is worth while remembering that the two oxygen atoms are structurally unequiva-

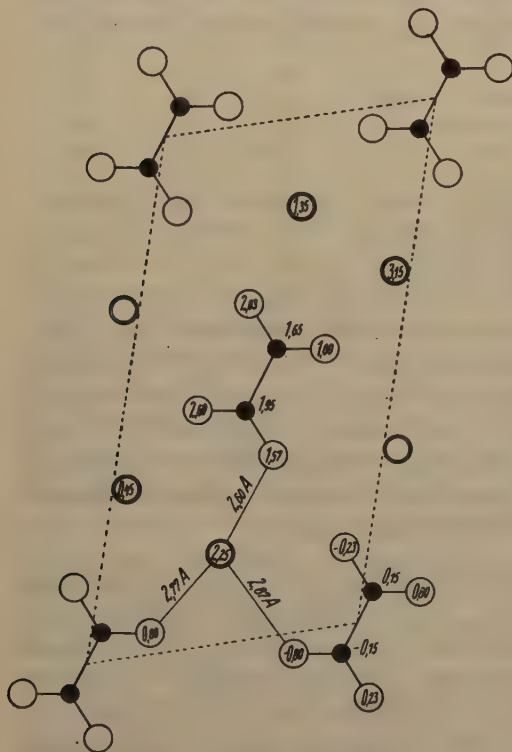


Fig. 1. Projection on *b*-face.

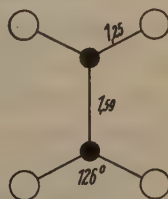
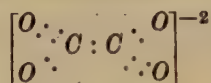


Fig. 2. Oxalate group.

1) Z. Kristallogr. 78 (1934) 470.

lent, so that the symmetry does not require their distances from the nearest carbon atom to be equal. The angle between the two carbon to oxygen bonds is 126° , accurate to about 3° .

The structural formula generally accepted for the oxalate radical is the following:



The distance 1.59 \AA which we found for the carbon-carbon distance is practically the same as the $C-C$ distance in diamond (1.54 \AA) and distinctly greater than the $C-C$ distance in graphite (1.42 \AA). This consequently shows that the carbon-carbon bond in the oxalate radical is a single electron pair bond. The structural formula as given above cannot be correct as such, since it would lead to unequal distances between carbon and the two oxygen atoms. If, however, we say that the true state of affairs corresponds to resonance between the two possible electronic structures



the equivalence of the two oxygen atoms is accounted for. This interpretation requires a bond angle of $125^\circ 16'$ if the influence of distant atoms can be neglected. The bond angle of 126° which we found is thus not in disagreement with this electronic structure of the radical. The carbon to oxygen distance is, within the experimental error, equal to the value found in the carbonate group. According to Pauling¹⁾ there is resonance between single and double bonds also in the carbonate radical, the $C-O$ bond being a double bond $\frac{1}{2}$ of the time. Pauling has also pointed out that the interatomic distance under such conditions will be nearly the same as for pure double bond on account of the additional energy of binding provided by the resonance.

Our interpretation provides no explanation for the coplanar structure of the oxalate radical. If the carbon-carbon bond is a pure single bond, free rotation around this bond is possible. On account of the repulsion between distant oxygen atoms in the group the coplanar structure may be expected to be slightly less stable than the model in which the planes of the two carboxyl groups are at right angles to each

1) Pauling, L., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 18 (1932) 293.

Table II. Selected Data from Oscillation Photographs¹⁾.

hkl	$\frac{1}{2d}$	F calc.	I obs.	hkl	$\frac{1}{2d}$	F calc.	I obs.
10 $\bar{1}$.084	19	s	20 $\bar{6}$.268	2	vvw
002	.087	15	m	301	.270	10	w
101	.106	28	vs	204	.275	12	w.
10 $\bar{3}$.134	2	vw	020	.278	4	vw
011	.145	23	s.	021	.280	9	vw
012	.163	9	w	30 $\bar{5}$.285	7	w.
110	.163	49	vs	022	.290	12	w-
20 $\bar{2}$.168	0	w-	120	.290	18	w
200	.170	17	s	310	.290	9	w.
004	.173	12	w	10 $\bar{7}$.291	17	w
103	.174	26	s	016	.294	18	m-
013	.190	5	w-	303	.317	3	vvw
20 $\bar{4}$.206	57	vs	40 $\bar{4}$.336	6	vw-
10 $\bar{5}$.209	43	s.	400	.340	8	w
202	.211	43	s.	008	.346	20	w
210	.219	23	s-	50 $\bar{5}$.420	6	vw-
014	.222	38	vs	404	.422	25	w.
30 $\bar{1}$.246	5	vw	00.10	.434	27	w.
30 $\bar{3}$.252	20	m.	60 $\bar{6}$.503	20	w-
105	.254	13	w.	600	.510	16	vw
015	.257	10	w-	00.12	.520	3	nil
006	.260	26	s	505	.528	10	vvw

Scale of intensities

vs s. s s- m. m m- w. w w- vw. vw vw- vvw

other²⁾. Of course, one may get around the difficulty by postulating that the carbon-carbon bond is not a pure single bond; but the justification for such an assumption is by no means obvious.

Nitrogen tetroxide, N_2O_4 , is analogous to the oxalate radical. The structure for solid N_2O_4 proposed by Vegard³⁾ is no doubt incorrect as was pointed out by Hendricks⁴⁾. He showed that Vegard's observations were compatible with a coplanar structure for the N_2O_4 molecules, similar to the structure found in this paper for the oxalate radical. It is worth while noticing that the infra-red absorption spectrum of N_2O_4 gives fairly conclusive evidence for a coplanar structure⁵⁾.

1) $MoK\alpha$ -radiation. $\lambda = .7095 \text{ \AA}$.

2) The possibility that the oxalate radical may not show a coplanar structure in other compounds has to be rejected on account of the strong negative birefringence shown by most oxalates.

3) Vegard, L., Z. Physik **68** (1931) 184 and 71 (1931) 299.

4) Hendricks, S. B., Z. Physik **70** (1931) 699.

5) Sutherland, G. B. B., Proc. Roy. Soc. London (A) **141** (1933) 342.

Table III. Selected Data from Laue Photographs¹⁾.

A. Zone 210					B. Zone 320				
12 l	$\frac{1}{2d}$	$n \lambda$	F calc.	I obs.	23 l	$\frac{1}{2d}$	$n \lambda$	F calc.	I obs.
125	.376	.264	6	trace	236	.542	.327	4	trace
124	.350	.315	24	m	235	.519	.357	10	vw
123	.327	.373	15	m-	234	.499	.397	23	m-
122	.309	.431	16	s	233	.481	.437	1	nil
121	.297	.489	3	vwv	232	.466	.468	1	trace
120	.290	.531	18	s	231	.456	.495	6	trace
121̄	.290	.545	18	s.	230	.449	.520	13	w-
122̄	.296	.541	17	s	231̄	.447	.537	18	w
123̄	.308	.517	3	vw	232̄	.448	.540	7	vw
124̄	.325	.480	20	s.	233̄	.454	.535	2	nil
125̄	.347	.433	4	vwv	234̄	.464	.522	10	w
126̄	.373	.384	13	w.	235̄	.478	.498	3	nil
127̄	.402	.339	14	w	236̄	.494	.470	21	w.
128̄	.433	.302	15	vw-	237̄	.515	.438	2	nil
					238̄	.537	.410	1	nil
					239̄	.563	.380	9	trace

The hydrogen atoms we have so far left out of consideration. According to the chemical formula such as it is usually written the hydrogen atoms are of two kinds, the "acid" hydrogen atoms and the "water" hydrogen atoms. In the two acid salts $KH_2PO_4^2)$ and $NaHCO_3^3)$ and in boric acid⁴⁾ the "acid" hydrogen atoms were found to be situated in between two oxygen atoms of two different radicals, with a separation of 2.55 Å (resp. 2.71 Å) for the two oxygen atoms. In the present crystal there can be no such "proton" binding between oxygen atoms of different oxalate radicals since the shortest oxygen distance between different radicals is 3.21 Å. On the other hand the shortest distances from the "water" oxygen to oxygen atoms of the oxalate radicals are 2.60 Å, 2.77 Å and 2.87 Å with all other distances greater than 3.0 Å. It seems therefore likely that the "acid" hydrogen atoms, as well as the "water" hydrogen atoms, are situated in between the "water" oxygen and oxygen atoms of the oxalate radicals. If this be true, the crystal must be termed oxonium oxalate rather than as a hydrate of oxalic acid. Each oxonium radical is linked to three oxalate radicals through "proton" bonds, as indicated in fig. 1.

1) $\lambda_{\min} = .262$ Å.

2) West, J., Z. Kristallogr. 74 (1930) 306.

3) Zachariasen, W. H., J. chem. Physics 1 (1933) 634.

4) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. 88 (1934) 450.

The observed strong negative birefringence with the b -axis as the acute bisectrix is accounted for by the structure, the plane of the oxalate radicals being approximately parallel to the b -face.

Summary.

The crystal lattice of oxalic acid dihydrate has been accurately determined. The crystals are monoclinic $a = 6.12 \text{ \AA}$, $b = 3.61 \text{ \AA}$, $c = 12.03 \text{ \AA}$, $\beta = 106^\circ 12'$. The unit cell contains two molecules. The space groups in $P2_1/n$. All atoms are lying in general positions. The twelve degrees of freedom for carbon and oxygen atoms were determined accurately and uniquely from the observed intensities of reflections.

The oxalate radical is plane. Each carbon atom is bonded to another carbon atom at a distance of 1.59 \AA and to two oxygen atoms (at a distance of 1.25 \AA). The angle between the $C-O$ bonds is 126° . The nature of the bonds within the radical is discussed. There is indication that the compound more correctly should be considered as oxonium oxalate.

Ryerson Physical Laboratory University of Chicago.

Received May 20th, 1934.

Die Kristallstruktur des Quecksilberchlorids $HgCl_2$.

Von

H. Brækken in Trondheim und W. Scholten in Amsterdam.

(Mit 5 Textfiguren.)

Quecksilberchlorid kristallisiert nach Groth rhombisch bipyramidal. In einer früheren Untersuchung¹⁾ wurde versucht, die Struktur dieser Verbindung zu bestimmen, und zwar mit dem Ergebnis, daß sie mit 4 Molekülen pro Zelle der Raumgruppe $Pmn\bar{b}$ (V_h^{16}) angehört, wobei sämtliche Atome vierzählige Lagen in den Spiegelebenen einnehmen. Eine Bestimmung der Parameter wurde damals nicht versucht. Jetzt sind mittels neuer Drehaufnahmen und Goniometeraufnahmen die Gitterkonstanten präzisiert, die Raumgruppenbestimmung verschärft und die Strukturparameter bestimmt worden.

Gitterkonstanten. Eine Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten nach früher beschriebenen Methode²⁾ ergab:

$$a = 5,963 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad b = 12,735 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad c = 4,325 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

hieraus: $a : b : c = 0,4682 : 1 : 0,3395,$

nach Groth (umgerechnet): $0,4674 : 1 : 0,3391.$

Auslöschungen und Raumgruppe. An einem sehr großen Material wurden folgende Auslöschungsgesetze festgestellt:

Pyramiden (hkl), keine systematische Auslöschungen

Prismen ($0kl$), keine systematische Auslöschungen

($h0l$), ausgelöscht für $h + l$ ungerade

($hk0$), ausgelöscht für k ungerade

Pinakoide wurden demgemäß nur in gradzahliger Ordnung beobachtet.

Falls die bipyramidale Symmetrie als richtig angenommen wird, geben diese Auslöschungen die Raumgruppe $Pmn\bar{b}$. Eine systematische Untersuchung sämtlicher möglichen Raumgruppen — auf deren Darlegung wir hier verzichten — bestätigte überdies die unten in der Raum-

1) Brækken, H., und Harang, L., Z. Kristallogr. 68 (1928) 432.

2) Brækken, H., Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der Drehkristallmethode. Det Konglige Norske Videnskabs Selskap Forhandlingar. Bd. 4. Nr. 64. 192 (1928).

gruppe $Pmnb$ gefolgerte Lage der Hg -Atome als die einzige mit den Intensitätsverhältnissen verträgliche.

Bestimmung der Punktlagen. a) Lage der Hg -Atome. Die Hg -Atome können nur die vierzählige Lage besetzen:

$$0uv; \frac{1}{2}\frac{1}{2}-u\bar{v}; 0u+\frac{1}{2}\frac{1}{2}-v; \frac{1}{2}\bar{u}v+\frac{1}{2}\dots (I)$$

mit

$$S = F \cdot \cos 2\pi \left\{ \frac{1}{4}(h_1 + h_3) + u h_2 \right\} \cdot \cos 2\pi \left\{ \frac{1}{4}(h_2 + h_3) + v h_3 \right\}.$$

Daß die Anordnung der schweren Hg -Atome in der a -Richtung parameterfrei ist, wird von den Intensitäten bestätigt: die Intensitäten der Reflexe hkl und $h+2kl$ stimmen weitgehend überein (Fig. 1).

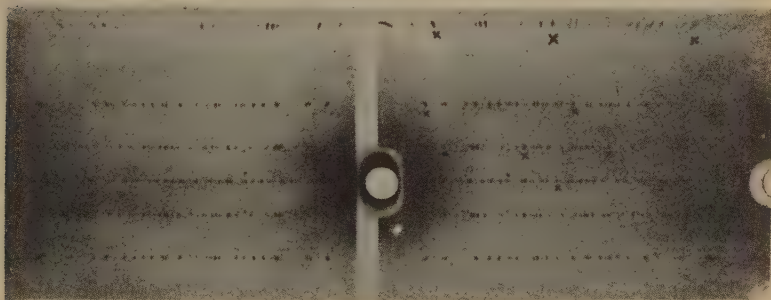


Fig. 1. Drehdiagramm um $[100]$. Zeigt die Übereinstimmung der Intensitäten $J(0kl) = J(2kl)$ und $J(1kl) = J(3kl)$. Um den Vergleich zu erleichtern sind einige der übereinstimmenden Stellen mit \times bezeichnet.

Parameterwert u . Die Reflexe (020) , (060) , (0100) , (0140) sind sehr schwach oder nicht bemerkt, während (040) , (080) , $(0,12,0)$, $(0,16,0)$ stark sind. Dies verlangt:

$$u = \pm \frac{1}{8}, \pm \frac{3}{8}.$$

Dieser Wert muß als ziemlich genau angesehen werden, da die Reflexe $(0,10,0)$ und $(0,14,0)$ äußerst schwach oder ganz ausgelöscht sind.

Parameterwert v . Um v zu bestimmen, betrachten wir die Reflexe $(h0l)$. Die Reflexe (101) , (301) , (501) , (701) und (004) , (204) , (404) sind sämtlich schwach oder ausgelöscht:

$$J(101) = \sin 2\pi v \sim 0; \quad v \sim 0 \text{ oder } \frac{1}{2}$$

$$J(004) = \cos 2\pi 4v \sim 0; \quad v \sim \pm \frac{1}{16}, \frac{3}{16}, \frac{5}{16}, \frac{7}{16},$$

$$\text{also } v = \pm \frac{1}{16} \text{ oder } \frac{7}{16}.$$

Die verschiedenen Kombinationen dieser Parameterwerte u und v ergeben dieselbe räumliche Anordnung der Hg -Atome. Wir schreiben:

$$u_{Hg} = \frac{3}{8}, \quad v_{Hg} = \frac{1}{16}.$$

Die Richtigkeit der so gefundenen Atomlagen wird von einer Drehaufnahme um [212] (Fig. 2) bestätigt: Schichtlinien mit Index 0, 4, 8 sind stark, solche mit Index 1, 3, 5, 7, 9 sind schwach, die mit Index 2, 4, 6 sind ausgelöscht. Auf der Geraden [212] müssen sich somit die Hg -Atome im Abstand 0, $\frac{1}{4}$, 1, $1\frac{1}{4}$... folgen, was mit der gefundenen Anordnung übereinstimmt.

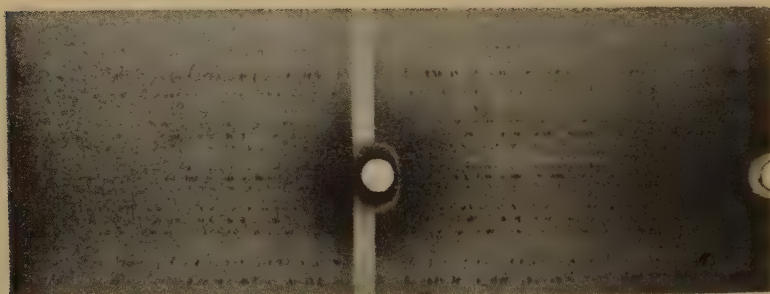


Fig. 2. Drehdiagramm um [212] mit auffallenden Intensitätsunterschieden der verschiedenen Schichtlinien.

b) Lage der Cl -Atome. Den Cl -Atomen kommt entweder eine achtzählige Lage außerhalb der Spiegelebenen (100) zu, oder zwei vierzählige Lagen (I) in denselben.

Die Lage außerhalb der Spiegelebenen ist auf Grund geometrischer sowie röntgenographischer Überlegung zu verwerfen: Die ganze Länge der a -Achse (5,96 Å) genügt wohl schon nicht für den Raumbedarf zweier Cl -Ionen in tuv und $\bar{t}uv$. Diese Anordnung wird ganz unhaltbar, wenn man bedenkt, daß t klein sein muß wegen der großen Genauigkeit, mit der die Intensitätsregel $J(hkl) = J(h + 2kl)$ erfüllt ist.

Demnach liegen auch die Cl -Atome in den Spiegelebenen; sie besetzen zwei vierzählige Lagen (I) mit den Parametern:

$$u_1, v_1 \text{ für } Cl_1 \text{ und } u_2, v_2 \text{ für } Cl_2.$$

In einem Ionengitter wäre der Abstand $Hg-Cl$ etwa 2,9 Å, der Abstand $Cl-Cl$ 3,60 Å. Mit diesen Abständen erweist es sich als unmöglich, die Ionen unterzubringen. Dies legt die Annahme eines Molekül-

gitters nahe; Molekülbildung fanden wir auch schon in der $HgBr_2$ -Struktur.

Der Abstand $Hg-Cl$ in einem Molekülgitter läßt sich schwer voraussagen. Vergleich der Ionenradien der Halogene mit den bekannten Abständen:

$$\begin{array}{lll} \text{Radius von } J = 2,2 \text{ \AA; Abstand } Hg-J \text{ in } HgJ_2 = 2,75 \text{ \AA} \\ \text{« } Br = 2,0 \text{ \AA; } \text{« } Hg-Br \text{ « } HgBr_2 = 2,50 \text{ \AA} \\ \text{« } Cl = 1,8 \text{ \AA} \end{array}$$

läßt für den Abstand $Hg-Cl$ die Annahme eines Mindestwertes von $2,2 \text{ \AA}$ verantwortbar erscheinen. In HgJ_2 , $HgBr_2$ und vielen andern Schichten- und Molekülgittern hat sich der Abstand angrenzender Halogenionen als ziemlich konstant gleich dem doppelten Ionenradius erwiesen; wir fordern also für die kleinste Entfernung zweier Cl -Ionen $2 \times 1,7 = 3,4 \text{ \AA}$.

Wir benützen jetzt noch ein Intensitätskriterium: In der Reihe der Reflexe $0k0$ fällt die große Intensität von 080 gegenüber 040 und 0120 auf. Sie kann nur von den Cl -Atomen herrühren. Wir dürfen somit annehmen, daß der Parameterwert u wenigstens eines der Cl -Atome um $\frac{1}{8}$ von den Hg -Parameterwerten verschieden ist, und also $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$ beträgt.

Dieser und den räumlichen Bedingungen genügen nur zwei Anordnungen:

$$\begin{array}{ll} \text{A. } Cl_1: u_1 = \frac{1}{2}, v_1 = 0,4 \\ \quad \quad Cl_2: u_2 = \frac{3}{4}, v_2 = \frac{3}{4} \\ \text{B. } Cl_1: u_1 = \frac{1}{2}, v_1 = 0,7 \\ \quad \quad Cl_2: u_2 = \frac{3}{4}, v_2 = 0,2. \end{array}$$

Beide liefern eine recht befriedigende Packung und Koordination. Es stellte sich aber heraus, daß nur für die Lagen A eine geeignete Präzisierung der v -Parameter Übereinstimmung mit den Intensitäten eines Drehdiagramms um $[210]$ ergeben konnte.

c) Röntgenographische Einschränkung der Parameterwerte. Um zur Verwertung der Intensitäten brauchbare Drehdiagramme zu erhalten wurden Zylinder angefertigt, aus großen aus der Schmelze erhaltenen Kristallen, wie dies von Nieuwenkamp und Bijvoet für $PbBr_2$ angegeben wurde¹⁾. Bei Zylindern hat man keine unregelmäßige Absorption zu befürchten, und die Diagramme (Fig. 3) bewähren sich gut zur genauen Bestimmung der Atomparameter.

1) Nieuwenkamp, W., und Bijvoet, J. M., Z. Kristallogr. 84 (1932) 49.

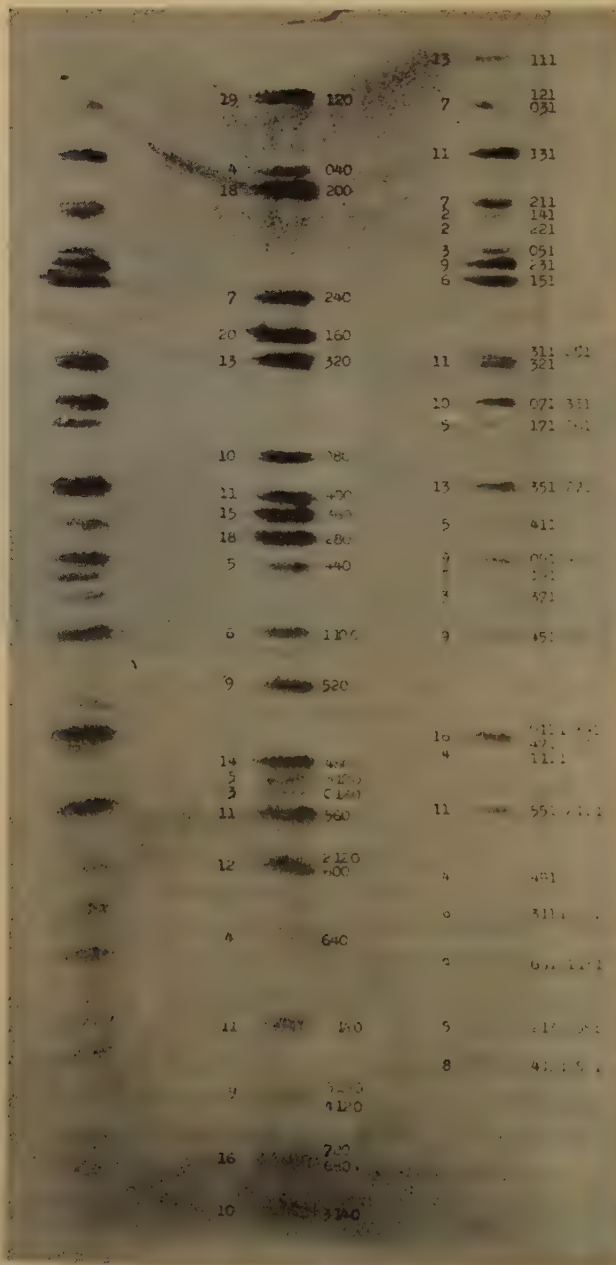


Fig. 3. Zylinderdrehtdiagramm um [001], mit Indizierung und Angabe der berechneten Intensitäten.

Mittels zwei Zylinderdrehdiagramme um $[001]$ und $[210]$ konnten die Parameterwerte eingeschränkt werden zu:

Hg	Cl_1	Cl_2
$u = 0,376 \pm 0,003$	$u_1 = 0,517 \pm 0,008$	$u_2 = 0,742 \pm 0,008$
$v = 0,053 \pm 0,008$	$v_1 = 0,375 \pm 0,03$	$v_2 = 0,78 \pm 0,03$

Es wird völlige Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten erhalten¹⁾. Ein Beispiel hierfür gibt die Fig. 3.

Diskussion der Struktur. Die $HgCl_2$ -Struktur zeigt ein Molekül-gitter mit fast genau geradlinigen Molekülen. Die Anordnung in (100)-Ebenen ist der des $HgBr_2$ sehr ähnlich. Die Aufeinanderfolge dieser Ebenen ist aber sehr verschieden: In $HgBr_2$ bilden die Moleküle eine Art Schichtengitter mit Hg -Ebenen $(010)_0$ und $(010)_{\frac{1}{2}}$ ²⁾; in $HgCl_2$ sind die Hg -Atome über die Ebenen $(010)_{\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{4}, \frac{7}{4}}$ verteilt. Dies erklärt den

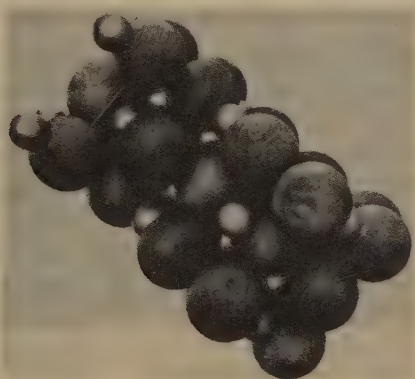


Fig. 4. Strukturmodell von $HgCl_2$ mit (120) horizontal (Spaltungsebene).

Unterschied in der (010)-Spaltbarkeit: für $HgBr_2$ sehr vollkommen, für $HgCl_2$ unvollkommen. Die Schichtenfolge der (120)-Ebenen (Fig. 4) erklärt die gute Spaltung des $HgCl_2$ nach (120) — (in Groths Bezeichnung (011)). Diese verschiedene Packung der Moleküle erklärt sich aus dem Unterschied der Polarisierbarkeiten des Chlors und des Broms: Beim stärker polarisierbaren Brom resultiert eine Art Schichtengitter, beim Cl wird eine gleichmäßige Verteilung angestrebt. Die Struktur-

1) Für zahlenmäßige Belegung siehe W. Scholten, Diss. Amsterdam.

2) Die Vertikalachse des Modelles der Fig. 5c wird hier als b -Achse bezeichnet in Übereinstimmung mit der Benennung der Achsen beim $HgCl_2$.

modelle aller Mercurihalogenide findet man in Fig. 5 nebeneinandergestellt, nach zunehmender Polarisierbarkeit des Anions geordnet.

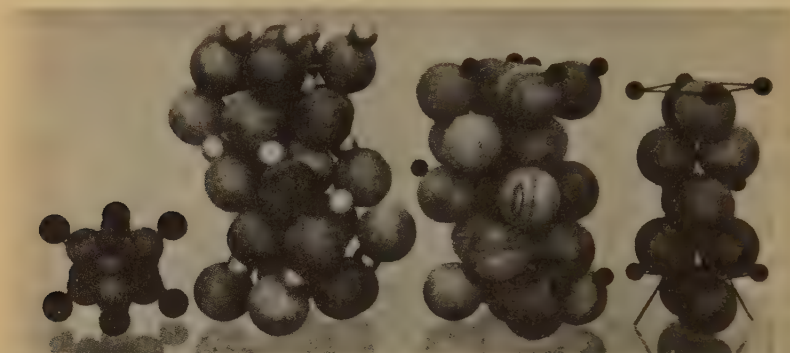


Fig. 5. Strukturmodelle von HgF_2 -Koordinationsgitter; $HgCl_2$ -Molekülgitter, kein Schichtengitter; $HgBr_2$ -Molekül- und Schichtengitter; HgJ_2 -Schichtengitter ohne Molekülbildung.

Der Abstand $Hg-Cl$ innerhalb eines Moleküls beträgt in unserer Struktur $2,2_5 \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit dem von Bergmann und Engel¹⁾ aus dem Dipolmoment berechneten Wert ($2,40 \text{ \AA}$) und in genauer Übereinstimmung mit dem neuerdings von Braune und Knoke mittels Elektroneninterferenz für dampfförmiges $HgCl_2$ gefundenen Wert $2,20 \text{ \AA}$ ²⁾. Der Abstand $Cl-Cl$ aufeinanderfolgender Moleküle ($3,4 \text{ \AA}$) ist etwas kleiner als der doppelte Goldschmidtsche Ionenradius ($1,81 \text{ \AA}$). Eine Übersicht über die Abstände in den 4 Halogeniden gibt Tab. I. Die Abstände $Hal-Hal$ kommen dem doppelten

Tabelle I.

Atomabstände in \AA in den vier Mercurihalogeniden, HgX_2							
	$Hg-F$	$Hg-Cl$	$Hg-Br$	$Hg-J$	$Cl-Cl$	$Br-Br$	$J-J$
Am Molekül bestimmt mittels Elektronen- strahlen		2,20	2,40	2,55			
Aus d. Kristallstruktur	2,41	2,25	2,50	2,75	3,4	3,7	4,2
	Hg^{2+}						
Radius (Goldschmidt)	1,08				1,81	1,96	2,20
	F^-						
	1,33						

1) Bergmann und Engel, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 247.

2) Braune, H., und Knoke, S., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 163.

Ionenradius sehr nahe, die Verkürzung der Abstand $Hg-Hal$ beim Übergang zu den Molakülstrukturen zeigt die stark deformierende Wirkung des Hg -Ions.

Wir möchten hervorheben, daß die Untersuchung von jedem von uns unabhängig durchgeführt wurde. Schließlich möchte der eine von uns (W. Scholten) Herrn Dr. J. M. Bijvoet für seine wertvolle Ratschläge bei der Arbeit herzlichst danken.

Zusammenfassung.

Elementarzelle:

$$a = 5,963 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad b = 12,735 \pm 0,005 \quad c = 4,325 \pm 0,005.$$

Raumgruppe: $Pmnb$ (V_h^{16}).

Atomlagen: $0uv, \frac{1}{2}\frac{1}{2}-u\bar{v}, 0u + \frac{1}{2}\frac{1}{2}-v, \frac{1}{2}\bar{u}v + \frac{1}{2}$.

$$Hg: u = 0,376 \pm 0,003, v = 0,053 \pm 0,008$$

$$Cl_1: u_1 = 0,517 \pm 0,008, v_1 = 0,375 \pm 0,03$$

$$Cl_2: u_2 = 0,742 \pm 0,008, v_2 = 0,778 \pm 0,03$$

Die Struktur ist eine Molekülstruktur mit geradlinigen Molekülen $ClHgCl$. Kein Schichtengitter des $HgBr_2$ -Typus, in Einklang mit der geringeren Polarisierbarkeit des Cl .

Physikalisches Institut der Techn. Hochschule Trondheim (Norwegen).

Laboratorium voor Kristallografie der Universiteit Amsterdam.

Eingegangen am 27. Mai 1934.

The Crystal Structure of Lithium Sulphate Mono-Hydrate, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$.

By

G. E. Ziegler in Chicago.

(With 2 figures.)

Introduction. The crystal structure of $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ was investigated in order to determine the role of H_2O , because the atomic numbers are favorable, crystals easily obtained by evaporation from water solution at room temperature, and the crystallographic data¹⁾ well known. The complete structure was determined with data from rotating crystal photographs obtained with molybdenum radiation, which were checked whenever possible by means of Laue photographs.

Unit Cell and Space Group. The X-ray data led to the monoclinic cell, $a = 5.43 \text{ \AA}$, $b = 4.83 \text{ \AA}$, $c = 8.14 \text{ \AA}$, $\beta = 107^\circ 35'$, containing 1.977, that is 2 molecules. The calculated density is 2.075 while the observed is 2.052. This unit cell is not the same as the cell associated with the crystallographic axial ratio¹⁾. The equations of transformation from the crystallographic indices to the X-ray indices are as follows:

$$\left. \begin{aligned} h &= -l' \\ k &= k' \\ l &= \frac{1}{2}h' + \frac{1}{2}l' \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Where } h, k, \text{ and } l \text{ are the X-ray indices, and} \\ h', k', \text{ and } l' \text{ the crystallographic indices.} \end{array}$$

The agreement between the X-ray unit cell dimensions and the axial ratio, $a : b : c = 1.606 : 1 : 0.5633$, is shown by the corresponding X-ray unit cell ratio, $[\bar{2}01] : b_0 : \frac{1}{2}a_0 = 1.609 : 1 : 0.5624$.

The X-ray angle $\beta = 107^\circ 35'$ agrees with $72^\circ 32'$ the optically measured angle between crystallographic (100) and (10 $\bar{1}$) faces.

Space Group. Graphical indexing²⁾ of the plates and cylindrical films indicated that all classes of planes were present, except of the type $0k0$ when (k) is odd. Since $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ is of the sphenoidal class¹⁾ all space groups except $C_2^1(P_2)$, $C_2^2(P_2)$, $C_2^3(C_2)$ were eliminated directly. C_2^3 was eliminated because it is base centered and thus requires regular absences beyond those observed. C_2^1 was eliminated, at first

1) Groth, P., *Chemische Krystallographie*. Vol. 2, 362 (1908).

2) Bernal, J. D., *Proc. Roy. Soc. London (A)* 113 (1926) 117.

because it could not reasonably account for the regular absence of $0k0$, k odd, and finally because of intensity considerations. Accordingly $C_2^2(P2_1)$, containing only the two fold general positions $(x, y, z; \bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z})$ is assigned as the space group.

Determination of the Structure. Since there are 8 different atoms in general positions the complete structure involves the determination of 24 parameters. The sphenoidal class permits one parameter in the (b) direction to be arbitrarily chosen as zero. Although the final values of the parameters are based on agreement between observed and calculated intensities the large number of parameters necessitated certain simplifying assumptions in order to obtain a first approximation to the final structure. The main assumption was that the sulphur is surrounded by a tetrahedron of oxygen with a S to O distance of approximately 1.50 \AA . This is conservative in view of the large number of crystals that have SO_4 tetrahedra, and the fact that no highly charged cation, other than sulphur, is present to cause distortion. With a tetrahedral arrangement of O about S the possibility of complete or even large cooperation between the various O 's is small. Hence as a first approximation the entire intensity was considered as being from S . In C_2^2 it is necessary to consider parameter values from 0° to 180° only, where $360^\circ = \text{unit cell dimension}$.

The large intensity of 005 indicates that S should be in the neighborhood of $0^\circ, 36^\circ, 72^\circ, 108^\circ, 144^\circ$, or 180° . The values $0^\circ, 36^\circ, 144^\circ$ and 180° were eliminated because 004 is exceptionally weak. The values 72° and 108° are equivalent so long as no other atom has been located. Hence $z = 72^\circ$ was taken as the first approximation of the z parameter for S . Since 400 has zero intensity the value of the x parameter of S must be in the neighborhood of 22° or 67° ; but with 101 and $\bar{1}01$ both strong and with 72° as the ideal parameter in the z direction the 67° region is the only possible one for S in the x direction. The value of the y parameter of S was arbitrarily chosen as zero. Hence the ideal parameters of S were $x = 67^\circ, y = 0^\circ$, and $z = 72^\circ$.

The next step was that of finding the orientation of the oxygen tetrahedron surrounding the S . The strength and nearly normal decline of the $0k0$ reflections was taken as an indication that in the (b) direction the O 's were as close to $y = 0$ as possible for a tetrahedron. Other possibilities were eliminated because of intensity disagreement and too small distances between the O 's of different SO_4 groups. The oxygen of the H_2O was located with certainty from intensity considerations

alone. After the oxygen atoms were approximately located the structure was examined for oxygen tetrahedra¹⁾ and octahedra²⁾. Four different tetrahedra, but no octahedra were found. *Li* was tentatively placed at the centers of these tetrahedra and intensities calculated. The location giving the best agreement was accepted. The improvement in agreement upon adding the *Li* is naturally small.

Although it involved much work the values of the 23 parameters were varied by trial calculations until the most consistent agreement was obtained. The final set of parameter values is given in table I while table II gives a sample of the observed and calculated intensities in

Table I. Values of the parameters.

	x_0	y_0	z_0		x_0	y_0	z_0
<i>S</i>	75	0	— 76		1.13 Å	0.00 Å	— 1.72 Å
<i>O</i> ₁	55	— 50	— 30		0.83	— 0.67	— 0.68
<i>O</i> ₂	180	— 10	— 69		2.71	— 0.13	— 1.56
<i>O</i> ₃	28	— 28	— 143		0.42	— 0.37	— 3.23
<i>O</i> ₄	58	110	— 71		0.87	1.47	— 1.60
<i>O</i> ₅	205	170	— 139		3.09	2.28	— 3.14
<i>Li</i> ₁	— 25	195	— 139		— 0.38	2.61	— 3.14
<i>Li</i> ₂	60	172	+ 1		0.90	2.31	+ 0.02

Table II. Observed and Calculated Intensities.

Sin θ	Index	Observed Intensity	Calculated Intensity F	Sin θ	Index	Observed Intensity	Calculated Intensity F
.0686	100	M	10.4	.0689	101	S	27.8
.1372	200	VVW	2.0	.0890	101	S	35.1
.2058	300	M +	28.2	.0931	102	S —	16.6
.2743	400	nil	0.4	.0939	011	S	25.3
.1471	020	S —	43.6	.1006	110	S	25.0
.2942	040	W	12.3	.1139	012	S —	17.2
.4413	060	W —	8.6	.1186	112	S —	26.8
.0436	001	W +	5.7	.1260	102	S	25.2
.0872	002	M +	19.8	.1278	103	M —	10.0
.1308	003	W	12.8	.1307	201	S —	42.8
.1744	004	VW	8.0	.1384	202	W	6.9
.2180	005	M +	28.0	.1499	013	M +	15.2
.2616	006	nil	4.4	*.1534	021	M —	7.5

* Rest of table omitted in order to save space in the Journal.

1) Albright, J. G., Z. Kristallogr. 84 (1932) 150.

2) Zachariasen, W. H., Norske Vid. Akad. Skr. Oslo 4 (1928) 53.

terms of F , the structure factor. Atomic scattering powers were obtained from experimental " F " curves¹).

Discussion of the Structure. X-ray data give no direct information regarding hydrogen, but a probable position, provided H has a fixed position, can be located from a consideration of the structure surrounding O_5 , the O of H_2O . The nearest oxygen neighbor to O_5 , outside of the oxygen tetrahedra surrounding Li_1 and of which O_5 is a member, is O_2 . (See figures 1 and 2.) The O_5 is separated from the O_2 in its own unit cell by a distance of 2.96 Å, and from O_2 in the next cell by the same distance. The distances result in an O_2 — O_5 — O_2 angle of 108° . Now if H is placed on the line between O_5 and O_2 the resulting H — O — H angle of 108° is a reasonable value. No other position surrounding O_5 seemed likely.

The structure is characterized by tetrahedra of oxygen surrounding the sulphur and lithium atoms. The interatomic distances together with a comparison to previously determined structures is given below.

S -tetrahedra	S to $O = 1.49$ Å average	O to $O = 2.43$ Å average
$\text{Na}_2\text{SO}_4^{2)}$	S to $O = 1.49$	O to $O = 2.43$
Li_1 -tetrahedra	Li_1 to $O = 1.99$ Å average	O to $O = 3.24$
Li_2 -tetrahedra	Li_2 to $O = 1.97$	O to $O = 3.15$
$\text{Li}_2\text{SO}_4^{3)}$	Li to $O = 1.97$	O to $O = 3.20$

Minimum O to O distance, different SO_4 groups = 2.85 Å.

The Li_1 tetrahedron is composed of three oxygen atoms from three different SO_4 groups and of the one oxygen from the H_2O group, while the Li_2 is composed of four different SO_4 groups. The various LiO_4 tetrahedra share corners (see figures), but there is no sharing of edges or faces. The perfect cleavage along $\bar{1}01$ (Crystallographic 101) is accounted for by the weakness of the bonds crossing the $\bar{1}01$ direction as can be seen in figure 2.

Despite the large number of parameters, the agreement between calculated and observed intensities of reflections and the very reasonable interatomic distances indicate that the structure is reliable.

1) As experimental S and O " F "-Curves the values for P and O were used. Compare West, J., Z. Kristallogr. 74 (1930) 306. For Li see Havinghurst, R. J., Physic. Rev. 28 (1926) 869.

2) Zachariasen and Ziegler, Z. Kristallogr. 81 (1932) 92.

3) Albright, J. G., Z. Kristallogr. 84 (1932) 150.

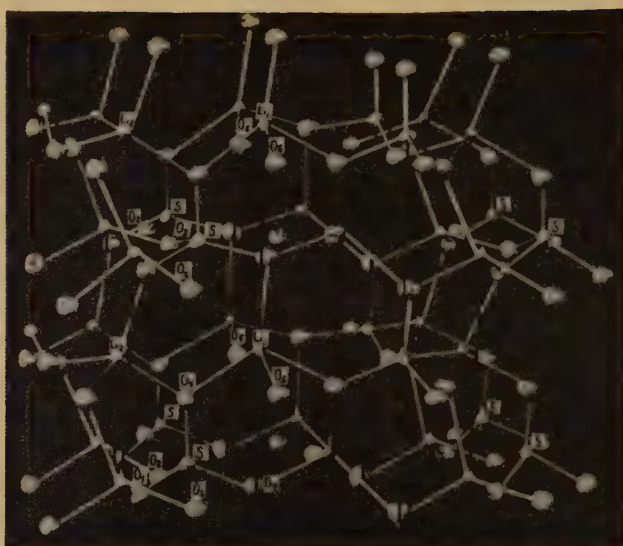


Fig. 1. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Photograph of model taken along the (a) axis, the (b) axis vertical.

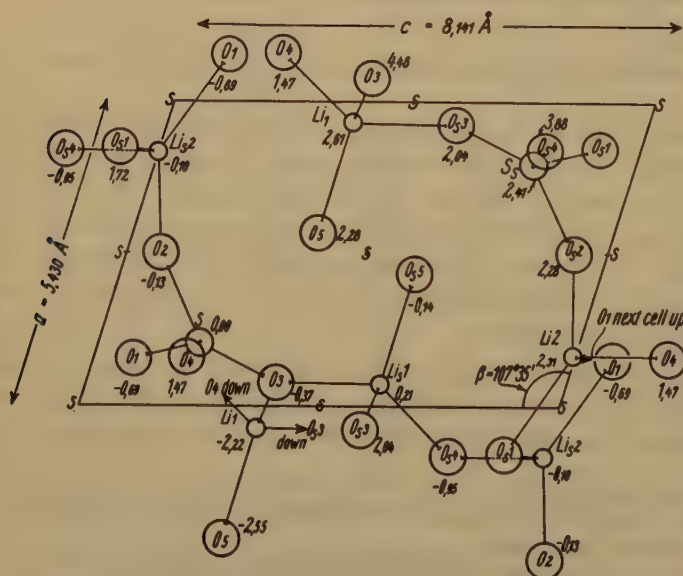


Fig. 2. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Projection of Structure on (b) face.

Summary. Unit Cell: $a = 5.43 \text{ \AA}$, $b = 4.83 \text{ \AA}$, $c = 8.14 \text{ \AA}$
 $\beta = 107^\circ 35'$ 2 molecules.

Space Group: $C_2^2(P 2_1)$ (x, y, z) $(\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z})$.

23 Parameters: Located first with the aid of simplifying assumptions and finally on agreement between calculated and observed intensities.

Structure: The O of H_2O is at one corner of an oxygen tetrahedron surrounding a lithium atom. H is in a probable position which yields an $H-O-H$ angle of 108° . Li and S atoms are surrounded by slightly distorted oxygen tetrahedra, with average distances as follows: $S-O = 1.48 \text{ \AA}$, $O-O = 2.43 \text{ \AA}$, $Li_1-O = 1.99 \text{ \AA}$, $O-O = 3.24 \text{ \AA}$, $Li_2-O = 1.97 \text{ \AA}$, $O-O = 3.15 \text{ \AA}$.

The writer wishes to express his best thanks to Dr. W. H. Zachariasen for his kind advice throughout the investigation.

Received July 9th, 1934.

Spectrometric Measurements on Hexamethylene Tetramine and Urea.

By

Ralph W. G. Wyckoff and Robert B. Corey in New York.

(With 1 figure.)

In order to use quantitative intensity methods in determining the crystal structures of organic compounds it is important to know how near alike are the atomic F -curves (uncorrected for thermal effects) in different crystals. Hexamethylene tetramine, $C_6H_{12}N_4$, and urea, $CO(NH_2)_2$, are among the few organic substances with structures simple enough to lead fairly directly to determinations of scattering powers.

The crystal structures of both compounds are well known from previous studies. The unit cube of hexamethylene tetramine^{1) 2)} has an edge length $a_0 = 7.02 \text{ \AA}$ and contains two molecules of $C_6H_{12}N_4$. Its atoms are in the following special positions of either T_d^3 or T_d^4 :

C : (12a) $v00$; $0v0$; $00v$; $\bar{v}00$; $0\bar{v}0$; $00\bar{v}$; $v + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; etc.

N : (8a) uuu ; $u\bar{u}\bar{u}$; $\bar{u}u\bar{u}$; $\bar{u}\bar{u}u$; $u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}$; etc.

with¹⁾ $u = 0.12$, $v = 0.23$, or²⁾ $u = 0.13$, $v = 0.26$

as determined from Laue and spectrographic reflections. Urea³⁾ is tetragonal with $a_0 = 5.67$, $c_0 = 4.72$. The atoms in this two molecule cell are in the following special positions of V_d^3 :

$2C$: (c) $0\frac{1}{2}u$; $\frac{1}{2}0\bar{u}$, $2O$: (c) $0\frac{1}{2}v$; $\frac{1}{2}0\bar{v}$

$4N$: (e) $w, \frac{1}{2} - w, t; \frac{1}{2} - w, \bar{w}, \bar{t}; \bar{w}, w + \frac{1}{2}, t; w + \frac{1}{2}, w, \bar{t}$

where $u = \text{ca. } 0.32$, $v = \text{ca. } 0.57$, $w = 0.145$, $t = \text{ca. } 0.17$.

Two sets of spectrometric measurements on urea have already been published: intensity measurements of powder lines⁴⁾ using unfiltered nickel radiation and single crystal reflections⁵⁾ of several wave lengths by the planes ($hk0$). The data of the present paper, all made with the filtered copper $K\alpha$ doublet, are: for $C_6H_{12}N_4$, spectrometric intensities of simple powder reflections and of ($hk0$) reflections having $2\theta < \text{ca. } 100^\circ$; for $CO(NH_2)_2$, several powder reflections and all ($0kl$) intensities with

1) Dickinson, R. G., and Raymond, A. L., J. Amer. chem. Soc. 45 (1923) 22.

2) Gonell, H. W., and Mark, H., Z. physik. Chem. 107 (1923) 181.

3) Mark, H., and Weissenberg, K., Z. Physik 16 (1923) 4; Hendricks, S. B., J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 2455.

4) Wyckoff, R. W. G., Z. Kristallogr. 75 (1930) 529.

5) Wyckoff, R. W. G., Z. Kristallogr. 81 (1932) 102.

$2\theta < \text{ca. } 100^\circ$. These urea powder intensities are in general agreement with the earlier ones but, being made with filtered radiation and with an only very slightly pressed sample, they are somewhat more accurate.

Table I. Powder Spectrometric Data on $C_6H_{12}N_4$.

Indices	Observed Intensities	Observed F'' 's	Calculated F'' 's		Single Crystal Observed F'' 's
			$v = 0.225$	$v = 0.235$	
110	715.6	48.6	55.6	52.8	52.6
200	24.4	18.3	22.6	22.0	17.6
112	100	23.1	21.8	22.9	
220	17.0	15.8	12.1	12.9	16.6
130	0.0	0.0	8.2	6.9	5.3
222	50.9	42.3	43.2	43.8	
123	35.2	15.7	19.2	18.8	
400	0.0	0.0	5.5	4.6	0.0
332	5.8	12.0	15.8	14.7	
431	7.1	10.3	10.8	11.9	
510	0.0 ¹⁾		1.3	2.5	0.0
440	5.5	20.6	25.0	26.0	23.1
220 of NaCl 30.92		[15.62] ²⁾			

Table II. Single Crystal Spectrometric Data on $C_6H_{12}N_4$.

Indices	$\sin \theta/\lambda$	Average ³⁾		Average Obs. F'' 's	Calculated F'' 's	
		Obs. Int.	Cor. Int.		$v = 0.225$	$v = 0.235$
110	0.1007	1281	8534	52.6	+ 55.6	+ 52.8
200	.1424	447	634	17.6	+ 22.6	+ 22.0
220	.2014	300	374	16.6	— 12.1	— 12.9
310	.2252	32	33	5.3	— 8.2	— 6.9
400	.2849	0	0	0.0	— 5.5	— 4.6
330	.3022	150	166	14.6	+ 10.4	+ 12.8
420	.3185	56	58	8.9	+ 4.0	+ 4.6
510	.3632	0	0	0.0	— 1.3	— 2.5
440	.4029	235	278	23.1	+ 25.0	+ 26.0
530	.4153	80	85	13.0	+ 11.8	+ 11.5
600	.4273	0	0	0.0	+ 2.9	+ 2.0
620	.4505	12	12	4.9	— 2.0	— 3.0
550	.5036	52	54	10.4	+ 12.2	+ 10.9
710	.5036	7	7	3.7	+ 4.1	+ 4.7
640	.5136	3	3	2.4	+ 4.7	+ 4.3
730	.5424	7	7	3.5	— 3.4	— 2.4

1) From single crystal data (Table II).

2) James, R. W., and Firth, E. M., Proc. Roy. Soc. London (A) 117 (1927) 62.

3) These intensities are the average of three sets of agreeing readings made on two crystals, one of which was reduced to a cylinder before measurement.

Table III. Powder Spectrometric Data on $CO(NH_2)_2$.

Indices	Observed Intensities	Observed F''_s	Calculated F''_s		
			"New"	"Old"	
			O at 0.60	O at 0.60	O at 0.59
110	581.8	40.9	32.9	33.7	33.7
101	80.5	12.0	12.9	15.5	16.2
111	100	16.1	16.7	18.6	18.9
200	28.9	13.2	14.6	11.1	11.1
210	68.0	16.3	15.2	17.8	17.8
201	36.2	12.5	14.2	13.8	14.2
002	6.8	11.2	12.0	11.4	10.1
211	15.2	6.3	6.8	7.5	7.2
102	19.6	10.5	13.0	14.3	13.8
112	6.4	6.5	8.6	8.6	8.2
220	14.5	13.9	15.4	14.7	14.7
301	5.6	7.2	12.5	12.5	12.1
122	3.6	4.2	8.0	8.0	7.9
220 of NaCl	42.80	[15.62]			

Table IV. Single Crystal Spectrometric Data on $CO(NH_2)_2$.

Indices	$\sin \theta/\lambda$	Observed Intensities	Corrected Intensities	Observed F''_s	Calculated F''_s	
					"Old"	"New"
001	0.1057	332	358	5.2	— 1.9	— 7.3
011	.1383	1239	1697	13.2	— 15.5	— 13.7
020	.1785	856	1054	12.1	— 11.9	— 15.1
021	.2075	777	936	12.5	+ 13.8	+ 14.6
002	.2114	695	818	11.8	— 11.4	— 10.7
012	.2294	623	722	11.7	— 14.3	— 12.6
022	.2768	22	23	2.4	— 2.6	— 3.5
031	.2878	200	209	7.4	— 12.5	
003	.3172	23	24	2.7	— 5.5	
013	.3294	225	237	8.7	+ 8.2	
032	.3413	24	25	2.9	— 3.2	
040	.3569	13	13	2.2	+ 0.6	
023	.3639	89	91	5.8	— 6.4	
041	.3723	122	125	6.9	— 8.9	
042	.4150	9	9	2.0	+ 4.3	
033	.4150	11	11	2.2	— 3.2	
004	.4227	43	44	4.4	— 5.7	
014	.4323	3	3	1.2	— 0.5	
051	.4588	0	0	0.0	+ 1.7	
024	.4588	34	35	4.0	+ 3.7	
043	.4777	64	66	5.4	+ 6.8	
052	.4942	0	0	0.0	— 1.6	
034	.4995	94	97	6.6	+ 7.0	
060	.5291	30	31	3.5	— 6.8	
005	.5298	78	80	5.7	+ 5.4	
015	.5369	25	26	3.2	+ 2.3	

For both crystals the powder data (Tables I and III) have been used to indicate the proper extinction to be applied to the single crystal observations (Tables II and IV). The reflection F' 's derived from these corrected intensities provided the coefficients for Fourier analyses¹⁾ of electron densities projected on the (001) face of $C_6H_{12}N_4$ and the (100) face of $CO(NH_2)_2$. In each case the signs of these coefficients were calculated from the accepted atomic arrangements. Neither crystal has a center of symmetry but a point of inversion occurs on the cube face projection of hexamethylene tetramine and the prism face projection of urea so that both series can be written with cosine terms only. In order to do this for urea the origin was translated by $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$. Atomic positions then may be described by the coordinates:

$$C: \frac{3}{4}\frac{1}{4}u, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\bar{u}; O: \frac{3}{4}\frac{1}{4}v; \frac{1}{4}\frac{3}{4}\bar{v}; N: w\bar{w}t; \bar{w}, \frac{1}{2} - w, \bar{t}; w + \frac{1}{2}, w, \bar{t}; \frac{1}{2} - w, w + \frac{1}{2}, t$$

where all the parameters are as before except w which becomes -0.105 .

Points on the electron density maps obtained by these Fourier summations are shown in Tables V and VI. The atomic parameters which they provide agree well with, but are undoubtedly more accurate than, those given by earlier qualitative data. They have therefore been used as the basis for establishing F -curves for the atoms occurring in these

Table V. A Fourier Summation Showing the Electron Densities in $C_6H_{12}N_4$ Projected upon a Cube Face.

$\rightarrow y$.00	.05	.10	.11	.12	.13	.14	.15	.20	.21	.22	.23	.24	.25
$\downarrow x$.00	13.7	9.3	2.6				2.5	6.8	7.3	7.7	7.8	7.5	7.1
	.05	9.3	7.7	5.1				4.4	5.2					5.1
	.10	2.6	5.1	9.1				8.2	3.7					2.1
	.11			9.5	9.9									
	.12				9.6	10.2								
	.13				9.4		10.0							
	.14				8.9		9.2							
	.15	2.5	4.4	8.2				7.9	2.9					1.1
	.20	6.8	5.2	3.7				2.9	1.1					0.3
	.21	7.3												
	.22	7.7												
	.225	7.8												
	.23	7.8												
	.235	7.7												
	.24	7.5												
	.25	7.1	5.1	2.1				1.1	0.3					-0.5

1) Bragg, W. L., Proc. Roy. Soc. London (A) 123 (1929) 537.

Table VI. A Fourier Summation Showing the Electron Densities in $CO(NH_2)_2$ Projected on an a -face.

$\rightarrow y$.00	.05	.08	.09	.10	.11	.12	.14	.15	20.	.22	.24	.25
$\downarrow z$.00	1.33	1.45		1.15				0.50	0.69			1.10
	.06				2.67								
	.08				2.86								
	.10	1.60	2.92		4.40				3.63	2.71			1.61
	.12				6.12								
	.14				7.73								
	.16			8.30	8.90								
	.17				9.24								
	.18			8.83	9.20	9.39	9.41	9.24					
	.19				9.34	9.35	8.95						
	.20	5.54	6.80	8.60	9.09				7.73	5.01			3.81
	.24				6.59		6.21						
	.25												5.24
	.26				4.89		5.20						
	.28												6.55
	.30	1.46	1.74		2.11				3.34				7.42
	.31												7.74
	.32												8.01
	.33												8.12
	.34												8.12
	.35												7.96
	.40	0.79	1.25		1.27				1.83				6.40
	.45												2.45
	.50	-0.01	0.21		0.47				1.13				4.01
	.52												5.81
	.54												7.76
	.56												9.46
	.58												10.53
	.59												10.75
	.60		0.42		1.02				3.75				10.77
	.61												10.56
	.62				0.57				3.48	7.78	9.23	10.04	10.15
	.63												9.57
	.64												8.83
	.70		1.28		0.88				1.04	2.58			3.69
	.80		1.02		0.52				0.03	-0.13			-1.88
	.90		0.66		1.02				0.59	0.10			1.20

crystals. Calculations based on two sets of scattering powers are recorded in the tables. In one the graphite¹ C , the oxide² O and the NH_4 nitrogen³) curves ("old" scattering powers) have been used; in the other ("new" curve) the extrapolated portion of the nitrogen curve has been carried to 7 instead of 9 for $\sin \theta = 0$ and the carbon curve has been drawn to 8 instead of 6 for $\sin \theta = 0$ (Figure 1 and Table VII). There are too few

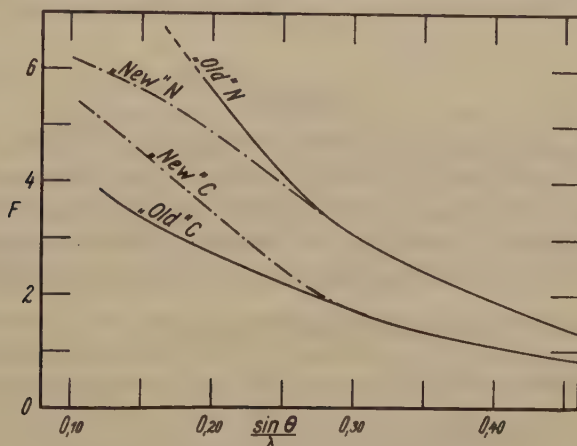


Fig. 1. Atomic factors of N and C .

small angle reflections from either crystal to allow a clear cut choice between these two sets of curves but as the tables show the "new" extrapolations fit the observed F 's slightly better than the "old". The largest discrepancy between observation and calculation is provided by (301) of urea. On account of the especially large contribution of nitrogen to this reflection agreement could be improved by lowering slightly the nitrogen F values in this region of $\sin \theta / \lambda$ but it is not certain that any real significance could be attached to such a change.

Table VII. F -values Used to Provide the "New" Scattering Powers for C and N .

$\sin \theta / \lambda$	0.100	.130	.160	.190	.220	.250	.280
CH_2	5.56	4.93	4.30	3.65	3.03	2.48	1.97
N	6.20	5.88	5.52	5.07	4.55	3.94	3.39

1) Bernal,¹ J. D., Proc. Roy. Soc. London (A) 106 (1924) 749.

2) Wyckoff, R. W. G., and Armstrong, A. H., Z. Kristallogr. 72 (1930) 433; Wyckoff, R. W. G., Physic. Rev. 35 (1930) 583; Morton, G., ibid. 38 (1931) 41.

3) Wyckoff, R. W. G., and Armstrong, A. H., Z. Kristallogr. 72 (1929) 319.

The foregoing Fourier projections and structure factor calculations agree in confirming the previously established structures for $C_6H_{12}N_4$ and $CO(NH_2)_2$. They fix the parameters for $C_6H_{12}N_4$ as $u = 0.12$, $v = 0.23$ and for $CO(NH_2)_2$ as $u = 0.33_5$, $v = 0.60$, $t = 0.18$. Each is accurate to about 0.01. The significant interatomic distances within molecules are $CH_2-N = 1.42$ Å, $C-O = 1.25$ Å, $C-NH_2 = 1.37$ Å.

Many of the calculations of this paper have been made by K. Pestrecov and A. A. Murtland.

Summary.

Powder and (0kl) single crystal spectrometric reflection intensities are recorded upon hexamethylene tetramine and urea. Fourier analyses utilizing the reflection F' 's thus obtained give atomic positions close to those previously found for both crystals. The carbon, oxygen and nitrogen F -curves indicated by these intensity data are discussed.

Rockefeller Institute for Medical Research.

New York, New York.

Received July 21th, 1934.

The Crystal Structure of Dimethyl Ammonium Chlorostannate.

By

Robert B. Corey and Ralph W. G. Wyckoff in New York:

(With 4 figures.)

Crystals of $[(CH_3)_2NH_2]_2SnCl_6$ were prepared by evaporating a solution of dimethylamine hydrochloride to which a slight excess of stannic chloride had been added. They are large, orthorhombic prisms, generally elongated along the a -axis. In the published crystallographic description¹⁾ the a - and b -axes have apparently been interchanged. Recalculation gives an axial ratio $a:b:c = 0.9844:1:1.9355$ to which the crystallographic indices used in this paper refer.

Dimensions of the unit cell were determined by measurements on plates comparing the MoK (041) spectra of $[(CH_3)_2NH_2]_2SnCl_6$ with the (100) reflections of calcite. The values thus obtained $a_0 = 7.26$ Å, $b_0 = 7.38$ Å, $c_0 = 14.28$ Å are those of a two molecule unit ($\rho = 1.85$, $m = 2.02$). All the reflections found on several Laue photographs, made and analyzed in the usual way, agree with this cell. Typical data from one photograph are shown in Table I. Series of oscillation photographs were taken about each of the crystallographic axes using copper radiation. Equatorial reflections observed upon them are listed in Tables II and IV.

Table I. Typical Data from a Laue Photograph.

C = Crystallographic Indices. I = Intensity.

C	510	721	$\bar{6}11$	723	$\bar{6}12$	512	$\bar{6}13$	514	$\bar{6}15$	$\bar{6}14$	515	5,1,11	$\bar{5}16$	416	617
I	s—	f—	f—	f—	f	m	ff	ff	ff	ff	ff	ff	f + m—	ff	
$n\lambda$	0.446	.468	.460	.454	.455	.434	.441	.395	.402	.425	.373	.447	.484	.483	.357

Spectrometric measurements of the intensities of the $CuK\alpha$ line reflected from all (h k 0) planes for which $2\theta < ca. 100^\circ$ were carried out upon specimens turned down to cylindrical form (Table III). These intensities were difficult to record and not of the highest accuracy partly because the substance absorbs copper radiation strongly and partly because it is hygroscopic and soon becomes superficially altered. This

1) Groth, P., Chem. Krystallogr. 1 (1906) 502.

hygroscopicity and the prevailing crystal shape made it impossible to prepare satisfactory samples for spectrometry about the other axes. In spite of these limitations the data are adequate for establishing the structure.

Table II. Equatorial Reflections Observed upon Oscillation Photographs (*CuK* Radiation).

C = Crystallographic Indices. *I* = Estimated Intensity.

Oscillation about *c*-axis.

<i>C</i>	110	200	220	130	340	400	330	240	150	510	440	350
<i>I</i>	f+	f+	m+	f—	m+	s	f	f—	f+	m	f—	f—
<i>C</i>	530	060	600	260	620	170	550	740	460	640	730	800
<i>I</i>	ff	ff	f—	ff	f—	ff	f—	f—	f	ff	ff	f+

(See also Table III.)

Oscillation about *b*-axis.

<i>C</i>	104	002	200	204	304	400	402	405	205	006	206	207	008	800	0,0,12
<i>I</i>	m—	m—	f+	m—	f+	s—	m	f+	f	ff	m—	f	f—	f+	ff

Oscillation about *a*-axis.

(See Table IV.)

Table III. Intensities and Structure Factors for Crystallographic (*hk*0) Reflections.

S = Space Group Indices. *I* = Intensities observed and corrected.

<i>S</i>	<i>I</i> obs.	<i>I</i> corr.	<i>F'</i> obs.	<i>F'</i> calc.	<i>S</i>	<i>I</i> obs.	<i>I</i> corr.	<i>F'</i> obs.	<i>F'</i> calc.
401	19.7	22.6	47.4	103.3	503	ff	—	—	15.2
002	17.5	19.7	53.2	58.9	006	14.3	15.7	97.5	108.4
200	19.7	22.6	57.5	84.4	600	3.3	3.4	45.5	50.2
202	21.9	35.8	88.7	92.2	206	ff	—	—	46.3
403	4.0	4.1	32.0	40.7	602	11.7	12.6	89.4	59.0
301	18.9	21.3	73.6	71.8	407	2.6	2.6	41.0	47.1
004	10.9	11.7	63.6	47.3	505	7.8	8.2	72.0	74.9
400	64.5	110.4	197.2	191.2	701	6.5	6.8	65.5	44.9
303	5.0	5.2	44.2	58.9	406	9.1	9.7	77.8	88.8
204	3.0	3.1	35.3	38.7	604	2.6	2.6	40.4	36.1
402	0.0	—	—	— 10.3	307	3.9	4.0	48.0	51.0
405	9.0	9.6	68.6	75.8	703	6.5	6.8	61.9	51.1
501	14.0	15.4	87.6	74.3					
404	5.9	6.1	59.2	43.5					
305	3.9	4.0	48.4	52.6					

Since first order Laue reflections have all sorts of indices the corresponding space group must be one built on Γ_0 . The presence of (041), (110), (101), (045), (014) and (205) on spectral photographs eliminates

all space groups except C_{2v}^1 , C_{2v}^7 , V^1 , V^2 , V^3 , V_h^1 and V_h^{13} . Only two of these provide for the observed absence of $(h k 0)$ having $h + k$ odd, namely, V_h^{13} when $XYZ = abc$ and C_{2v}^7 when $XYZ = acb$ or bca .

It is not possible to place the atoms of $[(CH_3)_2NH_2]_2SnCl_6$ in a two-molecule unit based upon V_h^{13} so as to form the kind of structure which previous experience would indicate as reasonable. Such an arrangement can, however, be built upon the space group C_{2v}^7 . A body-centered array of $SnCl_6$ groups may be formed by placing atoms of tin in $(a)^1$, $0uv$; $\frac{1}{2}$, \bar{u} , $v + \frac{1}{2}$, and surrounding them with chlorines in two sets of (a) and two sets of (b) xyz ; $\frac{1}{2} - x$, \bar{y} , $z + \frac{1}{2}$; $x + \frac{1}{2}$, \bar{y} , $z + \frac{1}{2}$; $\bar{x}yz$. The cell dimensions and the pseudo four-fold symmetry of the Laue photograph made with X-rays traveling along the c -axis suggested a tentative arrangement of the $SnCl_6$ octahedra with their four-fold axes parallel to $[001]$. Thus if $XYZ = acb$, and the $Sn-Cl$ distance is taken as the usual 2.45 Å, the following parameters might be assigned:

2 Sn in (a) with $u = \frac{1}{4}$, $v = 0$

4 Cl in two sets of (a) with $u_1 = 0.42$, $u_2 = 0.08$, $v_1 = v_2 = 0$

8 Cl in two sets of (b) with $x_1 = 0.24$, $y_1 = 0.25$, $z_1 = 0.23$ and $x_2 = 0.24$, $y_2 = 0.25$, $z_2 = 0.77$.

NH_2 must then be placed in two sets of (a) having u = about $\frac{1}{2}$ and 0, with v near $\frac{1}{2}$ in both cases. Methyl radicals might be grouped about the nitrogen either in four sets of (a) or in two sets of (b) . Consideration of atomic packing immediately excludes the latter possibility, so that $(CH_3)_2NH_2$ would necessarily lie in a plane of symmetry containing tin and two chlorines of the $SnCl_6$ ion. Taking the $N-CH_3$ distance as 1.35 Å and the angle between the valence bonds of nitrogen as approximately that of the regular tetrahedron, the best disposition (Figure 1) of $(CH_3)_2NH_2$ groups would make $CH_3-Cl = 3.5$ Å

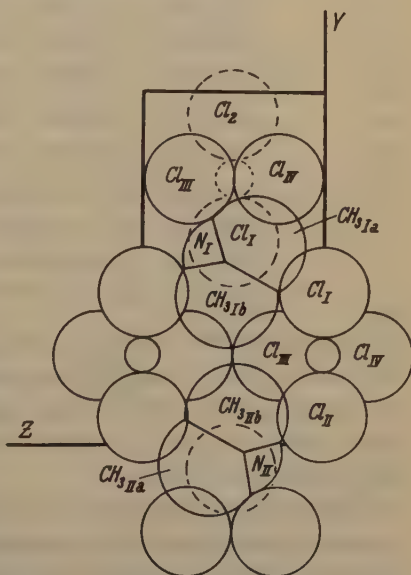


Fig. 1. Tentative arrangement of atoms.

1) Wyckoff, R. W. G., The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups, 2nd Ed. (Washington, 1930) p. 53.

when it should be ca. 3.85 Å. Calculation of structure factors for (*h*0*l*) planes from these parameters showed, however, that they cannot be even approximately correct no matter what the positions of the $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ groups. Good agreement was nevertheless obtained between observed and calculated F' 's for the reflections (200), (400) and (600) indicating that the axes $XYZ = acb$ had been rightly chosen.

The only feasible displacement of the chlorostannate ion is a rotation in the plane of symmetry. Structure factors for (*h*0*l*) reflections were calculated in 10° steps for angular rotations from 0° to 60°, the contributions of NH_2 and CH_3 being neglected. These values, when compared with F' 's obtained from spectrometric measurement, clearly showed that the correct orientation of the group must be between 30° and 40°. A rotation of 34° and the use of a $\text{Sn}-\text{Cl}$ distance of 2.40 Å permit the introduction of $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ions so that the resulting CH_3-Cl separation is 3.83 ± 0.08 Å. In this arrangement the parameters of the atoms become ($X = a$, $Y = c$, $Z = b$):

$$\text{Sn: (a)} \quad u = 0.250, v = 0$$

$$\text{Cl}_\text{I: (a)} \quad u = 0.390, v = 0.180$$

$$\text{Cl}_\text{II: (a)} \quad u = 0.110, v = -0.180$$

$$\text{Cl}_\text{III: (b)} \quad x = 0.235, y = 0.185, z = 0.190$$

$$\text{Cl}_\text{IV: (b)} \quad x = 0.235, y = 0.315, z = -0.190$$

$$\text{N}_\text{I: (a)} \quad u = 0.620, v = 0.690$$

$$\text{N}_\text{II: (a)} \quad u = 0.880, v = 0.310$$

$$\text{CH}_3, \text{I}_a: (\text{a}) \quad u = 0.605, v = 0.875$$

$$\text{CH}_3, \text{II}_a: (\text{a}) \quad u = 0.895, v = 0.125$$

$$\text{CH}_3, \text{I}_b: (\text{a}) \quad u = 0.530, v = 0.625$$

$$\text{CH}_3, \text{II}_b: (\text{a}) \quad u = 0.970, v = 0.375.$$

Equally satisfactory packing is obtained if the $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ion is turned 180° about a line joining the carbon atoms. This change, however, made the agreement between observed and calculated structure factors much worse, especially for the planes (103), (105), (305), (505), (703), (021), (012), (042) and (060).

Bearing in mind the fact that the intensities of all low angle reflections are greatly reduced by absorption in the specimen, the calculated structure factors of all (*h**h*0) reflections having $2\theta < 110^\circ$ are in satisfactory agreement with the F' 's obtained by spectrometric measurement (Table III). There is also excellent correspondence between the calculated F' 's and the estimated intensities of all (0*kl*) reflections having

$2\theta < 90^\circ$ as found on the oscillation photographs (Table IV). In all calculations scattering powers of NH_2 and Cl were assumed to be those observed for NH_4^+ in NH_4Cl and for Cl^- in $NaCl$. The F -curve of carbon was that of graphite¹); of tin that computed by the method of Thomas²).

Table IV. Estimated Intensities and Structure Factors for (0kl) Reflections.

S = Space Group Indices. $I_{est.}$ = Intensities. $F'_{calc.}$ = Calculated F' 's.								
S	$I_{est.}$	$F'_{calc.}$	S	$I_{est.}$	$F'_{calc.}$	S	$I_{est.}$	$F'_{calc.}$
020	s	140.0	014	f +	73.1	0,11,0	ab	0.0
011	s	151.8	024	m +	76.3	084	f —	44.6
021	f —	66.3	072	f	87.1	0,11,1	ff	36.1
030	ab	0.0	080	f	38.7	065	ab	29.1
031	m	69.5	081	ff	32.2	0,10,3	ff	71.7
002	f	—59.1	034	ff	24.4	006	m + *	{ 108.3
012	f —	59.4	063	f —	31.4	016		
040	ff	—52.2	044	m	67.0	0,11,2	ab	18.3
022	f	32.9	082	m +	82.6	026	m —	68.2
041	s	205.9	090	ab	0.0	094	m —	104.2
032	m	124.6	073	m	83.5	075	ff	38.4
050	ab	0.0	091	f +	47.1	036	f	71.4
051	m —	54.4	054	m	—30.9	0,12,0	f —	41.2
042	s —	120.4	015	s —	130.5	0,12,1	ab	34.9
013	f	38.2	064	f +	50.4	046	ab	26.6
060	f	34.3	092	f —	15.5	0,11,3	m +	84.6
023	f	53.4	025	s	68.6	085	ff	60.5
061	s —	166.5	083	f +	66.4	0,12,2	m	54.0
052	m	145.1	0,10,0	ab	—5.1	056	f +	98.4
033	m	88.4	035	f	46.3	0,10,4	f	53.7
070	ab	0.0	0,10,1	f	—12.5	0,13,0	ab	0.0
043	ff	37.9	074	ff	32.4	066	ff	39.1
062	m +	93.1	045	ff	28.5	0,13,1	m	60.0
071	m —	48.7	093	s	88.9	095	ff	14.1
053	s —	105.9	0,10,2	s	92.3			
004	f	47.2	055	ab	17.7			

* broad line.

A projection of the structure upon the (100) face is shown in Figure 2a, a part of which is enlarged in Figure 3 to indicate interatomic distances. Figure 2b is a packing drawing of some of the atoms of Figure 2a; Figure 4

1) Bernal, J. D., Proc. Roy. Soc. London (A) 106 (1924) 749.

2) Thomas, L. H., Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) 5, 542.

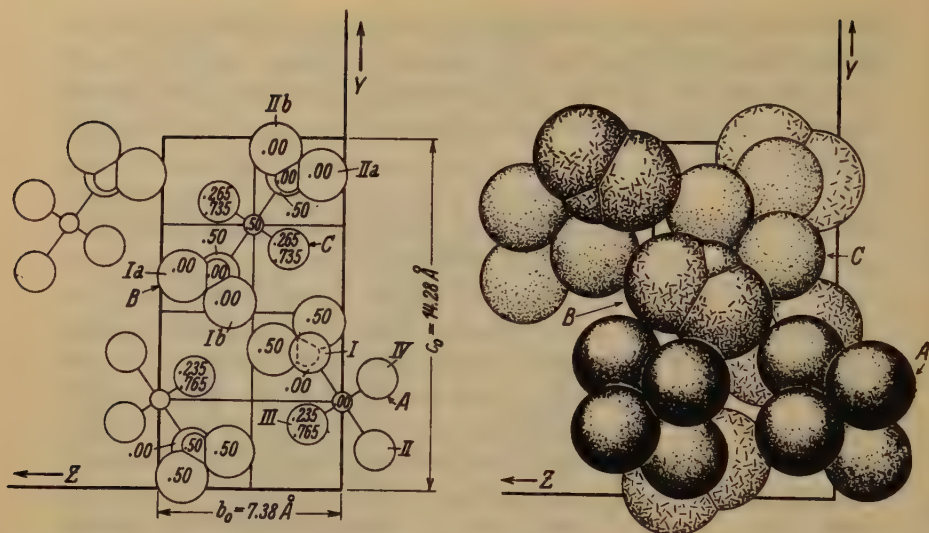


Fig. 2a. Final structure projectiv on (100). Fig. 2b. Packing of atoms viewed along X axis.

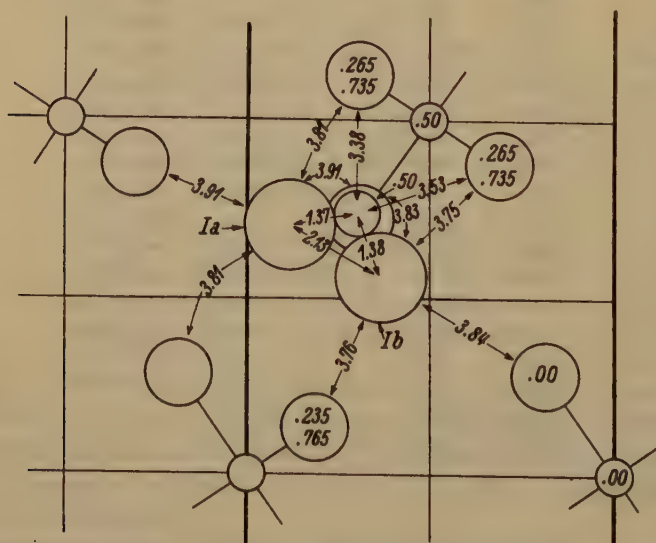


Fig. 3. As Fig. 2a, showing atomic distances.

shows packing down the Z -axis. As these pictures make clear, the structure is very close-packed. All the substituted ammonium chlorostannates and fluosilicates thus far studied have atomic arrangements which can

be considered as distortions of the CaF_2 grouping. The present structure can be similarly viewed but the distortion is in this instance a serious one.

Each SnCl_6 group is seen to be "held in place" by twelve $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ions, four in the same plane of symmetry with it and eight in planes $\frac{1}{2}yz$. Chlorines I and II in the symmetry plane each contact with six methyl radicals, two lying in the plane at a distance of $3.82 \pm 0.02 \text{ \AA}$ and four belonging to the two $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ions in the intermediate planes on either side ($3.87 \pm 0.04 \text{ \AA}$). Each chlorine at (b), III and IV, touches four methyls, 3.76 \AA , 3.75 \AA , 3.81 \AA , 3.91 \AA (average 3.81 \AA). The seven chlorine atoms which surround each methyl radical and the respective atomic separations are clearly indicated in the drawings. The NH_2 group adjoins four chlorines 3.38 \AA and 3.53 \AA distant. It does not contact with those directly above and below it in the cell ($\text{Cl}-\text{NH}_2 = 3.63 \text{ \AA}$). These interatomic distances might be still further improved by slight parameter adjustments but the intensity data do not warrant such an attempt at refinement.

It is of interest to observe that even in a group as unsymmetrical as the $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ ion the angle between the two methyl bonds of a nitrogen atom must be close to that of a regular tetrahedron. As in other structures, the methyl radical appears to be spherical in the sense that there is no evidence for ascribing fixed positions to the hydrogen atoms.

Many of the photographs and calculations of this study were made by K. Pestrecov and A. A. Murtland.

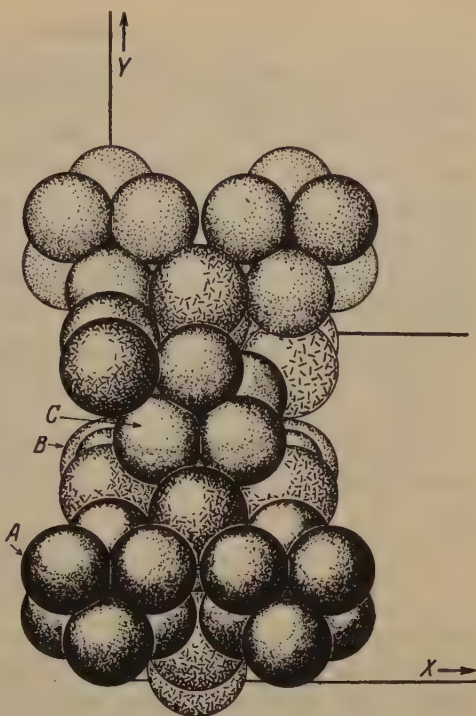


Fig. 4. Packing of atoms viewed along Z axis.

Summary.

Laue and oscillation photographs show that the orthorhombic unit cell of $[(CH_3)_2NH_2]_2SnCl_6$ contains two molecules and has the dimensions $a_0 = 7.26 \text{ \AA}$, $b_0 = 7.38 \text{ \AA}$, $c_0 = 14.28 \text{ \AA}$. The space group is C_{2v}^7 with eight chlorines in general positions (*b*) and the other atoms in special positions (*a*) where $XYZ = acb$. Spectrometric measurement of all reflections from (*hk*0) planes for which $2\theta < 110^\circ$ and estimated intensities of 75 (*0kl*) reflections found on oscillation photographs fix the 24 atomic parameters.

Rockefeller Institute for Medical Research New York City,
New York.

Received July 26th, 1934.

Kristallform und Raumgitter von ZrF_4 und HfF_4 .

Von

Gustav E. R. Schulze in Göttingen.

Unsere kristallstrukturellen Kenntnisse über Stoffe der allgemeinen Formel AX_4 sind bisher gering. Herr Prof. Dr. V. M. Goldschmidt regte mich daher an, die Struktur von ZrF_4 und HfF_4 zu untersuchen. Die Präparate beider Verbindungen hatte liebenswürdigerweise Herr Prof. Dr. G. v. Hevesy zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte. Sie wurden von ihm aus Zirkon- bzw. Hafnium-Ammoniumfluorid hergestellt durch Glühen in einem Platinrohr unter Durchleiten von Stickstoff.

Die Kristalle beider Stoffe sind ihrer äußeren Symmetrie nach monoklin prismatisch: C_{2h} :

$$ZrF_4: a : b : c = 0,9585 : 1 : 0,7732 \quad \beta = 94^\circ 30'$$

$$HfF_4: a : b : c = 0,9623 : 1 : 0,7744 \quad \beta = 94^\circ 29'.$$

Diese nahe Übereinstimmung in den kristallographischen Konstanten spiegelt sich in gleicher morphologischer Ausbildung beider Verbindungen wieder: Vorherrschend sind die Formen $\{110\}$ und $\{011\}$, ferner treten auf $\{100\}$ und $\{211\}$ und beim HfF_4 noch in untergeordneter Bedeutung $\{010\}$, $\{001\}$, $\{211\}$, $\{121\}$ und $\{1\bar{2}1\}$. Die Kristalle sind häufig nach der c -Achse verlängert. Die kristallographische Vermessung wurde auf einem Zweikreis-Goniometer vorgenommen, das auch zur Kristalljustierung für die Röntgenaufnahmen diente. Die Positionswinkel der häufig auftretenden Flächen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. Vergleich der Positionswinkel von ZrF_4 und HfF_4 .

hkl	ZrF_4		HfF_4	
	H	$V-V_0$	H	$V-V_0$
100	90°	0°	90°	0°
110	90	43 41'	90	43 49'
$1\bar{1}0$	90	316 16	90	316 17
011	37 51'	95 47	37 52'	95 44
0 $\bar{1}\bar{1}$	37 51'	264 10	—	—
121	—	—	61 42	155 23

Der großen kristallographisch-morphologischen Ähnlichkeit von ZrF_4 und HfF_4 entspricht ihr übereinstimmendes Verhalten in optischer Beziehung: Die Doppelbrechung ist negativ, die Ebene der optischen Achsen

fällt mit der Symmetrieebene zusammen. Die spitze Bisektrix n_z liegt im spitzen Winkel β , etwa 20° von der a -Achse entfernt. Der Achsenwinkel beträgt 40° — 50° , so daß eine Achse ungefähr senkrecht auf (100) aussticht. Die Festlegung der optischen Richtungen geschah auf einem Universaldrehtisch nach Fedorow. Der mittlere Brechungsquotient ist bei der Hafniumverbindung etwas kleiner als bei ZrF_4 (etwa 1,56 gegenüber 1,59), die Größe der Doppelbrechung beträgt bei beiden Stoffen 0,03—0,04.

Nach Abschluß dieser Untersuchung erfuhr der Verfasser durch die liebenswürdige Vermittlung von Prof. Dr. G. v. Hevesy und Prof. Dr. V. M. Goldschmidt, daß Prof. Dr. H. Steinmetz ebenfalls kristallographische und kristalloptische Konstanten an ZrF_4 und HfF_4 bestimmt hat und zu ähnlichen Ergebnissen gelangt ist.

Mit der kristallographischen Symmetriebestimmung steht im Einklang, daß es nicht gelang, an ZrF_4 mittels einer Hettichschen Apparatur¹⁾ einen piezoelektrischen Effekt nachzuweisen.

Die röntgenographische Untersuchung bestätigte zunächst die Isomorphie von ZrF_4 und HfF_4 durch Pulveraufnahmen in dem Sinne, daß die Übereinstimmung beider Stoffe sowohl in bezug auf Lage als auf Intensität der Linien zeigt, daß beide Verbindungen die gleiche Struktur mit sehr nahe übereinstimmenden Gitterkonstanten haben. Um deren geringe Verschiedenheit doch noch fassen zu können, wurden Pulveraufnahmen mit Silber als Eichstoff hergestellt. Die Gegenüberstellung der korrigierten Glanzwinkel zeigt, daß HfF_4 etwas kleinere Gitterkonstanten als ZrF_4 hat, wie dies der Größenabstufung der Ionenradien²⁾ entspricht. Da die Pulveraufnahmen nicht indiziert werden konnten, wurde die Elementarzelle durch Vermessung der Translationsperioden nach der Drehkristallmethode ermittelt, und zwar wurden alle Aufnahmen an demselben Kristall von ZrF_4 gemacht. Es ergab sich bei der oben benutzten kristallographischen Achsenwahl eine innenzentrierte monokline Zelle mit folgenden Abmessungen:

$$I_{[100]} = 9,44 \text{ \AA} \quad I_{[010]} = 9,83 \text{ \AA} \quad I_{[001]} = 7,62 \text{ \AA}$$

in guter Übereinstimmung mit dem kristallographisch ermittelten Achsenverhältnis. Außer den Kanten des Elementarkörpers wurden zur Kontrolle auch die Flächen- und Raumdiagonalen vermessen und in Übereinstimmung mit den angegebenen Werten gefunden. Die Zellenkanten

1) A. Hettich u. A. Schleede, Z. Physik 50 (1928) 249.

2) Vgl. A. Hoffmann, Naturwiss. 21 (1933) 676.

von HfF_4 wurden aus einer Dreh- und einer Weißbergaufnahme um die b -Achse gefunden:

$$I_{[100]} = 9,53 \text{ \AA} \quad I_{[010]} = 9,86 \text{ \AA} \quad I_{[001]} = 7,62 \text{ \AA}.$$

Die Genauigkeit der Ermittlung der Identitätsabstände ist dadurch etwas herabgemindert, daß in vielen Richtungen eine genaue Justierung sehr erschwert ist, weil keine Flächen der Zone der Drehachse ausgebildet sind. Immerhin dürfte der Fehler kleiner als ein Prozent sein. Um zuverlässigere Werte zu erhalten, wurde eine Ausgleichsrechnung mit Hilfe der genaueren kristallographischen Konstanten durchgeführt, die folgende Zahlen als die wahrscheinlichsten liefert:

$$\begin{array}{ll} a = 9,46 \text{ \AA} & a = 9,45 \text{ \AA} \\ ZrF_4: b = 9,87 \text{ \AA} & HfF_4: b = 9,84 \text{ \AA} \\ c = 7,64 \text{ \AA} & c = 7,62 \text{ \AA} \\ \beta = 94^\circ 30' & \beta = 94^\circ 29' \end{array}$$

Die Molekülzahl pro Zelle ergibt sich aus der pyknometrisch bestimmten Dichte¹⁾ $d = 4,56$ von ZrF_4 zu $Z = 12$. Umgekehrt berechnet sich dann die Dichte aus der Größe der Elementarzelle zu

$$d = 4,66 \text{ bei } ZrF_4 \quad d = 7,13 \text{ bei } HfF_4.$$

Die Kenntnis, daß das Gitter von ZrF_4 zentriert ist und C_{2h} -Symmetrie besitzt, genügt, um die in Frage kommenden Raumgruppen auf zwei, C_{2h}^3 und C_{2h}^6 , zu beschränken. Sie unterscheiden sich dadurch, daß erstere neben zweizähligen Achsen Spiegelebenen und Gleitspiegelebenen enthält, während letztere nur Gleitspiegelebenen neben Symmetriachsen besitzt. In C_{2h}^6 müssen daher Reflexe der Zone $[010]$ nicht nur der Bedingung $h + k + l = 2p$ genügen, sondern es müssen darüber hinaus h und l einzeln gerade sein. Eine Weißberg-Aufnahme von HfF_4 um die b -Achse zeigt, daß diese Bedingung tatsächlich erfüllt ist. Da man bei der großen Zahl der Atome in der Elementarzelle wohl annehmen darf, daß die allgemeine Punktlage besetzt ist, folgt daraus, daß ZrF_4 und HfF_4 in der Raumgruppe C_{2h}^6 kristallisieren.

Bei der großen Anzahl der Atome in der Zelle erscheint es gegenwärtig schwer möglich, die räumliche Anordnung der Partikeln auf exakte Weise zu berechnen. Es unter diesen Umständen mit mehr oder weniger plausiblen Annahmen oder Analogien zu bekannten Strukturen zu tun, erscheint um so unzulässiger, als gerade bei den vorliegenden Stoffen Verhältnisse auftreten, die nach unseren bisherigen kristallstrukturellen

1) Gegenüber diesem Wert des Verf. hat Wolter (Chem.-Ztg. 82 (1908) 606) $d = 4,4333$ bei 16° C , ebenfalls pyknometrisch, gefunden.

Kenntnissen unerklärlich sind. So zunächst die Frage, warum chemisch so einfach zusammengesetzte Stoffe wie ZrF_4 und HfF_4 im monoklinen System mit zwölf Molekülen in der Elementarzelle kristallisieren. Sodann berechnet man aus der Größe der Zelle mit den Ionenradien eine Raumerfüllung von über 70%. Da eine so dichte Packung nach den physikalischen Eigenschaften, dem Sublimieren, der kleinen Härte (sie wurde zu 4—5 der Mohsschen Skala bestimmt), nicht wahrscheinlich ist, sollte man vielleicht annehmen, daß es sich nicht um ein Ionengitter handelt, sondern um ein Molekülgitter, oder zumindest um einen Übergangstyp. Dem steht aber gegenüber, daß Fluor gerade dasjenige Element ist, das am stärksten zur Ionenbildung neigt und andererseits nach Untersuchungen von van Arkel¹⁾ schon ZrS_2 und $ZrSe_2$ Ionengitter vom Kadmiumjodid-Typ bilden. Eine Klärung der Verhältnisse dürfte erst durch Untersuchung weiterer Tetrafluoride gelingen, wie sie im hiesigen Institut durchgeführt werden soll.

Zusammenfassung.

ZrF_4 und HfF_4 haben die gleiche Struktur. Sie kristallisieren in der Klasse C_{2h} mit zentrierter Elementarzelle, die 12 Moleküle enthält. Die Raumgruppe ist C_{2h}^6 . Gitterkonstanten und Dichten sind S. 479 angegeben.

Ferner wurden die optischen Eigenschaften (S. 477) untersucht und die kristallographischen Konstanten (S. 477) ermittelt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. E. h. V. M. Goldschmidt für die Anregung zu dieser Untersuchung und das rege Interesse, das er an ihr nahm, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

1) A. E. van Arkel, *Physica* 4 (1924) 286.

Göttingen, Mineralogisches Institut, am 9. August 1934.

Eingegangen den 15. August 1934.

The Structure of Vitreous BeF_2 .

By

B. E. Warren and C. F. Hill in Cambridge, Mass.

(With 3 figures.)

Summary.

An X-ray diffraction pattern of vitreous BeF_2 has been made using strictly monochromatic radiation. Based upon the random network picture of the vitreous state, a scattering curve is calculated which is in satisfactory agreement with the experimental curve. BeF_2 , SiO_2 , and GeO_2 all have the same tetrahedral type of vitreous structure. The satisfactory agreement between calculated and experimental scattering curves for these three isomorphous glasses is a convincing verification of the random network hypothesis. The general problem of the interpretation of glass diffraction patterns is discussed.

Introduction.

The theory of X-ray diffraction in an amorphous solid such as glass has been developed in a series of previous papers¹). In a simple glass such as vitreous SiO_2 , it was shown that the atoms are arranged in a random network. Each silicon is tetrahedrally surrounded by four oxygens, and each oxygen is shared between two silicons, roughly diametrically opposite. Although the interatomic distances and the coordination scheme are perfectly definite, the relative orientation of neighboring tetrahedral groups about their common oxygen bond is completely random, and hence the structure does not repeat itself at regular intervals. It is just this feature which distinguishes the glassy from the crystalline state²).

Vitreous SiO_2 and GeO_2 have the same tetrahedral type of structure. Based upon the random network picture of the vitreous state, it was shown that scattering curves could be calculated for SiO_2 and GeO_2 in very satisfactory agreement with the experimental curves. From the behavior of Be and F in crystalline compounds, it would be expected that BeF_2 should have the same vitreous structure as SiO_2 and GeO_2 , and this turns out to be the case. The present paper will include a description of the work on BeF_2 , and a general discussion of the structure of simple glasses and of the interpretation of the X-ray diffraction patterns.

1) Warren, B. E., a) Z. Kristallogr. **86** (1933) 349; b) Physic. Rev. **45** (1934) 657; c) J. Amer. ceram. Soc. **17** (1934) 249.

2) Zachariasen, W. H., J. Amer. Chem. Soc. **54** (1932) 3841.

Experimental.

The sample of BeF_2 glass was made by placing powdered $BeF_2 \cdot 2NH_4F$ crystals in a platinum crucible and heating in a CO_2 atmosphere up to 900 C. The NH_4F is readily driven off, leaving a viscous liquid which cools to vitreous BeF_2 . A thin chip of the glass about 0.5 mm thick was used as the sample. To obtain a strictly monochromatic beam, the $CuK\alpha$ line was reflected from a rock salt crystal. During the exposure the camera was evacuated to eliminate air scattering. The microphotometer record of the film was changed into an intensity curve in the usual way. Correcting for absorption in the sample, and dividing by $(1 + \cos^2 2\theta/2)$ one obtains the experimental scattering curve in electron units, expressed of course on an arbitrary scale.

Calculation of Scattering in BeF_2 .

The intensity of scattering, from an array of atoms which is allowed to take all possible orientations in space, is given as a function of the angle of scattering by the expression¹⁾

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \sin sr_{mn} / sr_{mn} \quad (1)$$

where $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$, r_{mn} is the distance from atom m to atom n , and f_n is the scattering factor of atom n . Considering now the case of BeF_2 , and making the reasonable assumption that on the average each Be is surrounded in the same way as every other Be , and similarly for the fluorines, equation (1) becomes

$$I = N \left\{ f_{Be} \sum_n f_n \frac{\sin sr_{Be-n}}{sr_{Be-n}} + 2f_F \sum_n f_n \frac{\sin sr_{F-n}}{sr_{F-n}} \right\} \quad (2)$$

where N is the effective number of BeF_2 molecules in the sample.

Assuming the same kind of tetrahedral structure as in vitreous SiO_2 , and a $Be-F$ distance of 1.60 Å we proceed to tabulate the number of neighbors and their distances from any one atom. About any one Be there will be 1 Be at distance 0, 4 F at 1.60 Å, 4 Be at 3.20 Å, 12 F at 4.00 Å, and 12 Be at 5.20 Å. So far, the number of neighbors and their distances are perfectly definite, regardless of the orientations of the tetrahedral groups. Next come 36 F at a distance which is not quite definite but varies from about 5.0 Å to 5.9 Å. Beyond this the distances are quite indefinite, and one can assume a continuous distribution of scattering matter and carry out the summation by direct integration. For the 36 F at a distance of 5.0 Å—5.9 Å it is a considerable simpli-

1) Debye, P. Ann. Physik 46 (1915) 809.

fication to assume 18 F at a distance $5.45 \pm .45 \text{ \AA}$, and to include the other 18 with the continuous distribution. By so doing, the number of Be and F atoms which are summed discreetly are in the ratio 1:2, and hence an integral number of molecules are included. In the same way, the number of neighbors and their distances about any fluorine are readily determined. The distributions so obtained are listed in Table I.

Table I. Distribution of surrounding atoms in BeF_2 .

1 Beryllium surrounded by	2 Fluorines each surrounded by
1 Be at $r = 0$	1 F at $r = 0$
4 F $r = 1.60 \text{ \AA}$	2 Be $r = 1.60 \text{ \AA}$
4 Be $r = 3.20 \text{ \AA}$	6 F $r = 2.62 \text{ \AA}$
12 F $r = 4.00 \text{ \AA}$	6 Be $r = 4.00 \text{ \AA}$
12 Be $r = 5.20 \text{ \AA}$	9 F $r = 4.65 \pm 0.45 \text{ \AA}$
18 F $r = 5.45 \pm 0.45 \text{ \AA}$	
Continuous distribution beyond $R_1 = 5.45 \text{ \AA}$	Continuous distribution beyond $R_2 = 4.65 \text{ \AA}$

The integration over the continuous distribution is readily carried out making the obvious assumption that the outer limits are indefinite and hence give rise to no effect.

$$\int_R^{\infty} 4\pi r^2 \rho f \frac{\sin sr}{sr} dr = -\frac{4}{3}\pi R^3 \rho f \Phi(sR)$$

where ρ is the density in BeF_2 molecules per cc, $f = f_{Be} + 2f_F$ and

$$\Phi(x) = \frac{3}{x^2} \left\{ \frac{\sin x}{x} - \cos x \right\}$$

Actually it is of course decidedly incorrect to assume a sharp cutoff for the continuous distribution at R_1 and R_2 , and a partial allowance is made for this fact by including a factor $\sin s \cdot 1.00/s \cdot 1.00$. This practically amounts to assuming the two distances R_1 and R_2 indefinite by $\pm 1.00 \text{ \AA}$. Putting these numerical values into equation (2), the expression for the intensity of scattering becomes

$$\begin{aligned} \frac{I}{N} = & f_{Be} \left\{ f_{Be} + 4f_F \frac{\sin 1.60 s}{1.60 s} + 4f_{Be} \frac{\sin 3.20 s}{3.20 s} + 12f_F \frac{\sin 4.00 s}{4.00 s} \right. \\ & + 12f_{Be} \frac{\sin 5.20 s}{5.20 s} + 18f_F \frac{\sin 5.45 s}{5.45 s} \cdot \frac{\sin 0.45 s}{0.45 s} \\ & \left. - 17f_F \Phi(5.45 s) \cdot \frac{\sin 1.00 s}{1.00 s} \right\} + 2f_F \left\{ f_F + 2f_{Be} \frac{\sin 1.60 s}{1.60 s} \right. \\ & + 6f_F \frac{\sin 2.62 s}{2.62 s} + 6f_{Be} \frac{\sin 4.00 s}{4.00 s} + 9f_F \frac{\sin 4.65 s}{4.65 s} \cdot \frac{\sin 0.45 s}{0.45 s} \\ & \left. - 8f_F \Phi(4.65 s) \frac{\sin 1.00 s}{1.00 s} \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

Using the atomic scattering factors of James and Brindley¹, the intensity is calculated as a function of $\sin \theta/\lambda$. From equation (3) one obtains the coherent scattering, and to this must be added the incoherent scattering.

$$I_{\text{inc}} = N \{I_{Be} + 2I_F\} \quad (4)$$

where the intensity of incoherent scattering per atom is given by²)

$$I = Z - \sum_1^n f_n^2 \quad (5)$$

The total intensity, coherent plus incoherent is plotted as a function of $\sin \theta/\lambda$ in Fig. 1, and compared with the experimental curve derived from the microphotometer record.

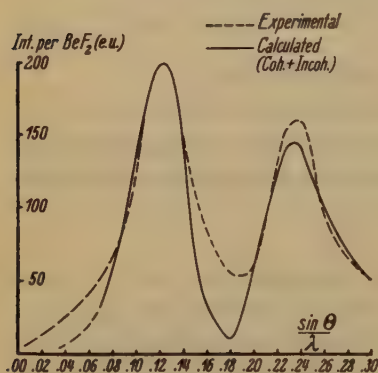


Fig. 1. Comparison of calculated and experimental scattering curves for vitreous BeF_2 .

The intensity as calculated from equations (3) and (4) is expressed in electron units per BeF_2 molecule. Since the intensity from the microphotometer record is in arbitrary units the scale of ordinates for the experimental curve is so chosen that the heights of the inner peaks coincide. Except for this choice of ordinate scale for the experimental curve, there is nothing arbitrary in the comparison. The agreement is sufficiently satisfactory, in view of the necessary approximations involved in the calculated curve.

Comparison with other simple glasses.

For comparison with BeF_2 the scattering curves for SiO_2 and GeO_2 are reproduced in Figs. 2 and 3. These three glasses all have the same tetrahedral type of structure, and might be called an isomorphous series. Although the structures of the three glasses are the same, the scattering curves are quite different, due to the relative difference in the scattering powers of the cations and anions. The satisfactory agreement in scattering curves for the three isomorphous glasses is a rather convincing verification of the random network hypothesis of the vitreous state. Glass is a definite example of a truly amorphous solid. However, it makes but little diffe-

1) James and Brindley, *Philos. Mag.* **12**, (1934) 81.

2) Wollan, E. O., *Rev. mod. Physics* **4** (1932) 233.

rence whether one refers to glass as an amorphous solid or an under-cooled liquid, since the two terms mean the same thing.

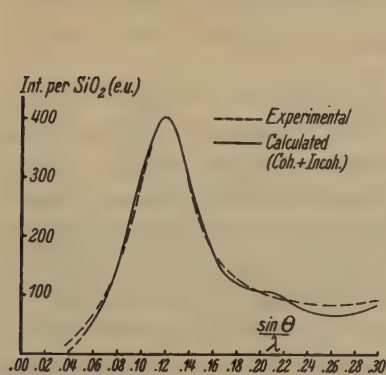


Fig. 2. Comparison of calculated and experimental scattering curves for vitreous SiO_2 .

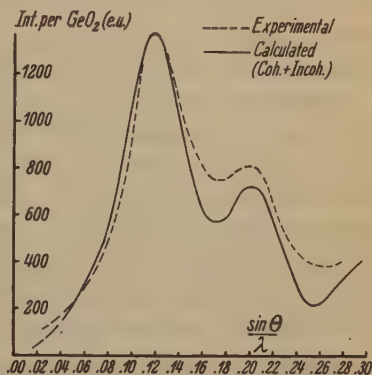


Fig. 3. Comparison of calculated and experimental scattering curves for vitreous GeO_2 .

Interpretation of Glass Diffraction Patterns.

As indicated by equation (2), in order to calculate the scattering curve for a glass, it is merely necessary to know the distribution of atoms surrounding each atom. If the coordination scheme in the glass is a simple one, the distribution is quite definite over a small region surrounding each atom. Beyond this it becomes less definite and at still larger distances becomes completely indefinite. It is the transition region from a definite to a completely indefinite distribution which offers the greatest difficulty to setting up an exact expression for the intensity of scattering. Some sort of an approximation always has to be made. It was easier to make a satisfactory approximation for SiO_2 and GeO_2 than for BeF_2 , because in the first two cases the transition region is occupied by oxygens with relatively low scattering power, while in the case of BeF_2 it is the more important scatterer, the fluorine, which occupies the transition region.

Since the transition region does not have a sharp boundary, the diffraction effects which it produces will fade out very fast with increasing angle. Any rough approximations, which are introduced to allow for the transition region, may cause considerable error in the calculated curve at small angles of scattering, but become of less importance at large angle. The first peak on most glass patterns occurs at about $\sin \theta/\lambda = 0.12$, and for angles less than this the exact shape of the cal-

culated curve has but little significance, since it depends markedly upon the approximations which have been made. At larger angles, however, the calculated curve depends more and more upon the definite distribution of neighboring atoms, and is therefore capable of giving real information about the atomic distribution.

Instead of trying to guess distributions, and then compare a calculated with an experimental intensity curve, it would obviously be more direct to use the method of Fourier integral analysis. This method, which was first suggested by Zernike and Prins¹⁾ has already been used successfully with liquids²⁾ and crystalline solids³⁾. From the experimental intensity curve, one obtains directly a weighted distribution curve, and although one cannot read off directly from this curve the distributions about the different atoms, it is nevertheless considerably more direct to make comparisons with assumed structures at this stage of the analysis.

1) Zernike and Prins, *Z. Physik* **41** (1927) 184.

2) Debye and Menke, *Ergebn. der Techn. Röntgenkunde* II.

3) Warren, B. E., and Gingrich, N., *Physic. Rev.* **46** (1934) 368.

Eastman Laboratory of Physics Mass. Inst. of Tech., Cambridge,
Massachusetts.

Received July 25th, 1934.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Wachsende Magnesiumkristalle.

Von M. Straumanis in Riga.

(Mit 12 Textfiguren).

Über das Wachstum von Metallkristallen im Metaldampf und über die sich dabei ausbildenden Gleichgewichtsformen der Kristalle wird fortlaufend in der Zeitschrift für physikalische Chemie B berichtet¹⁾. Ehe sich aber diese Form ausgebildet hat, durchläuft ein wachsender Kristall, hauptsächlich dann, wenn die Wachstumsgeschwindigkeit größer ist, manche Zwischenformen. Über diese „Nichtgleichgewichtsformen“, die besonders gut beim Magnesium beobachtet werden können, soll hier näher berichtet werden.

Das Wachstum der Magnesiumkristalle aus der Dampfphase erfolgte in schwer schmelzbaren Glasrohren, die mit Wasserstoff unter einem Druck von 0,001 bis 360 mm Hg gefüllt waren. Das Versuchsrohr befand sich in einem Widerstandsofen, in dem die Temperatur so hoch gehalten wurde, daß die Temperatur des verdampfenden Magnesiums (im unteren Teil des Rohres) etwa 530° C betrug (Schmelzpunkt des Mg 650°). Das Magnesium sublimierte und wuchs in Kristallen auf einer Eisenblecheinlage, die sich in den kälteren Teilen des Rohres befand. Die Versuche dauerten 20–120 Stunden. Das Rohr wurde dann aufgeschnitten und das Eisenblech mit den darauf sitzenden Kristallen herausgezogen²⁾. Auf dem Blech haftete eine Anzahl von Kriställchen, unter denen sich neben solchen mit vollendeter Gleichgewichtsform³⁾ auch solche befanden, die diese Form noch nicht erreicht hatten (Nichtgleichgewichtsformen). Aus diesen wachsenden Kristallbruchstücken, die im Rohr immer in genügender Menge vorhanden waren, läßt sich nun der Vorgang des Kristallwachstums bis zum Erreichen der Gleichgewichtsform rekonstruieren. Damit soll natürlich nicht behauptet werden, daß alle im betreffenden Rohr gewachsenen Kriställchen notwendig denselben Weg bis zum Erreichen der Gleichgewichtsform durchlaufen müssen. Diese kann sich schon auch bei sehr kleinen Kriställchen, wie das oft beobachtet wurde, einstellen, besonders dann, wenn das Wachstum des betreffenden Kristalls sehr langsam erfolgt.

Unter den im Rohr sich befindenden Kristallindividuen, die im Wachstum unterbrochen wurden, sind wohl am interessantesten die Kristalle ohne äußere, oder richtiger, mit mangelhafter Flächenbegrenzung. Solche Kristalle wurden auch früher am im Vakuum gewachsenen Zink beobachtet⁴⁾, kommen aber viel öfter beim Magnesium vor. Im Versuchsrohr bilden sie sich immer dort, wo die Strahlungsdichte am größten ist, d. h.

1) Es sind bisher erschienen: M. Straumanis, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 317; **19** (1932) 64; **26** (1934) 246.

2) Über die Durchführung der Versuche ist in der Z. physik. Chem. B genau berichtet worden, s. Fußnote 1.

3) I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Kristallogr. **78** (1934) 373.

4) M. Straumanis, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 72.

möglichst nahe dem verdampfenden Magnesium, und wachsen hier zu größeren Gebilden aus (bis zu einigen Millimeter im Durchmesser). Sie kommen immer seltener in den kälteren Teilen des Rohrs vor, wo die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle kleiner ist. Die Gebilde haben ungefähr folgendes Aussehen (Fig. 1): Auf der zum verdampfenden Metall

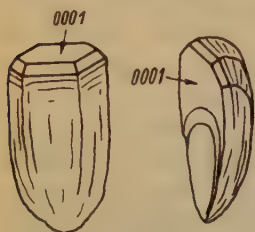


Fig. 1. Mg-Kristalle mit mangelhafter Flächenbegrenzung.

zugekehrten Seite haben sich meist eine oder mehrere glatte Flächen (hauptsächlich die Formen 0001 und 10 $\bar{1}$ 1) ausgebildet, der übrige Teil aber, denn die Prismenflächen fehlen sehr oft, hat ein gewelltes, spiegelndes, wie angeschmolzen erscheinendes Aussehen, sehr ähnlich dem eines aus der Schmelze gezogenen Kristalldrahtes. Der Übergang von der kristallographischen Fläche zum gebogenen Teil des Gebildes erfolgt dabei nicht plötzlich, sondern über eine Reihe von Flächen (Vizinalflächen), deren Breite mit zunehmender Neigung zur großen Fläche immer schmaler wird

(Fig. 2). Trotzdem diese Gebilde nur teilweise an einen Kristall erinnern, haben wir es doch durchweg mit einem einzelnen Kristall zu tun. Durch Drehkristallaufnahmen (um die hexagonale und um die digonale Achse I. Stellung) und durch Laue-Rückstrahlaufnahmen an mehreren solchen Kristallen, konnte bewiesen werden, daß auch die gewellten Stellen demselben Kristall angehören: es ließen sich nämlich scharfe Schichtlinien- und Laueaufnahmen erzielen. In manchen Fällen konnte aber auch festgestellt

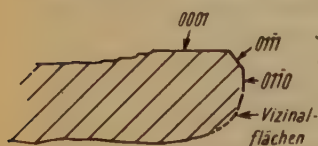


Fig. 2a.

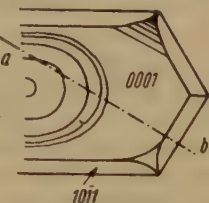


Fig. 2b.

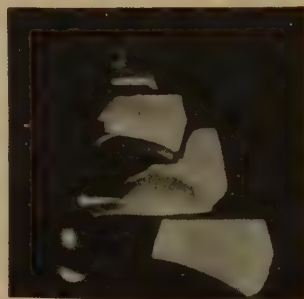


Fig. 2c.

Fig. 2a. Schnitt a—b durch einen »angeschmolzenen« Kristall. Fig. 2b. Ansicht von oben. Fig. 2c. Mg-Kristall mit unvollendeter Prismenfläche.

werden, daß die beschriebenen Gebilde aus mehreren Kristalliten bestehen: einem, der die Hauptmasse darstellt und noch einem (oder 2), die an ihm haften. In keinem Fall konnte aber ein Anzeichen eines Debye-Scherrer-Diagramms, das auf einen feinkristallinen Aufbau der gebogenen Stellen hindeuten würde, festgestellt werden. Es sind somit auch freigewachsene Kristalle möglich, denen die äußeren Merkmale eines Kristalls fehlen, indem die glatten Flächen durch gebogene teilweise oder ganz (selten) ersetzt sind. In dieser Hinsicht erinnern sie gewissermaßen an die flüssigen Kristalle. Die Kristalle mit gebogener Oberfläche haben dagegen keine Ähnlichkeit

mit Kristallbruchstücken, stabförmigen Einkristallen oder Kristallen mit abgerundeten Flächen oder Ecken, die als Auflösungs- oder Wachstumskörper bekannt sind: während bei diesen schon mit bloßem Auge, dank der Lichtreflexion, eine Struktur zu sehen ist (Fig. 3), läßt sich bei den gebogenen Flächen der *Mg*-Kristalle auch bei den stärksten Vergrößerungen keine Struktur erkennen.

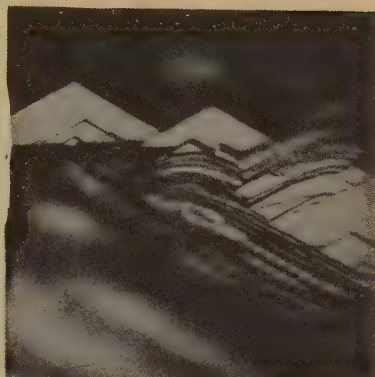


Fig. 3. Oberfläche eines tropfenförmigen *Zn*-Kristalls. Wachstumskörper. 0001. 600fach.

Die Bildung solcher Kristalle mit abgerundeten Flächen ist nur dann zu verstehen, wenn man diese als Nichtgleichgewichtsformen, mithin als solche betrachtet, deren Ausbildung gerade bei starker Übersättigung des Dampfes (im Versuchsröhr) unterbrochen wurde. Erfolgt dagegen das Wachstum eines Kristalles bei möglichst geringer Übersättigung, also sehr langsam, so nimmt der Kristall die Gleichgewichtsform an. I. N. Stranski¹⁾ konnte nun zeigen, daß diese Form theoretisch abgeleitet werden kann, wenn die Gitterstruktur und die Reichweite der Kräfte bekannt sind. Im Falle des Magnesiums ist die Gleichgewichtsform²⁾ durch die Flächen 0001, $10\bar{1}0$ und $10\bar{1}1$ charakterisiert, wenn man bei den Berechnungen nur die erstnächsten Nachbarn in Betracht zieht. Tatsächlich konnte genau diese Form durch den Verfasser experimentell bestätigt werden³⁾ (Fig. 6). Kommen deshalb andere Flächenformen am Magnesium vor, so sind diese unter Umständen entstanden, die nicht den Voraussetzungen der Theorie entsprachen. Infolgedessen sind auch alle Vizinalflächen⁴⁾, die bei diesen Kristallen auftreten, als Nichtgleichgewichtsformen aufzufassen, die nur bei einem schnell wachsenden Kristall möglich sind. Nähern sich die Bedingungen des Wachstums immer mehr denen des

1) I. N. Stranski und R. Kaischew, Gleichgewichtsformen homöopolarer Kristalle, *Z. Kristallogr.* 78 (1931) 373; I. N. Stranski und L. Krastanow, ebenda 83 (1932) 155.

2) I. N. Stranski, R. Kaischew und L. Krastanow, *Z. Kristallogr.* 88 (1934) 325.

3) M. Straumanis, *Z. physik. Chem. (B)* 26 (1934) 246.

4) Unter Vizinalflächen versteht man bekanntlich solche Flächen, die mit den Flächen mit niedrigen Indizes (und auch untereinander) kleine Winkel von einigen Minuten bis zu einigen Graden einschließen. Beim Magnesium kommen aber Flächen vor, die viel größere Winkel einschließen, keine bestimmten Indizes besitzen und dabei sehr häufig noch gekrümmt sind. Um hier weitere Unterteilungen zu vermeiden, sind alle diese Flächen als Vizinalflächen anzusehen, zumal die Ursache ihrer Entstehung in allen Fällen dieselbe zu sein scheint.

Gleichgewichts, so müssen die Vizinalflächen nach und nach verschwinden, indem der Kristall die Gleichgewichtsform annimmt¹⁾.

Auf Grund der Beobachtungen kann man sich über das Wachstum von *Mg*-Kristallen im *Mg*-Dampf folgende Vorstellungen machen: Besonders zu Anfang des Wachstumsprozesses, wenn die Größe der gebildeten Keime noch sehr klein ist, wird sich der *Mg*-Dampf im Rohr in einem stark übersättigten Zustand befinden und die gebildeten Keime werden deshalb schnell weiter wachsen, ohne bestimmte und größere Flächen auszubilden, da die Oberfläche des schnell wachsenden Keims sich in ständigem Umbau befindet. Infolgedessen brauchen die Keime nicht notwendig eine kristallähnliche

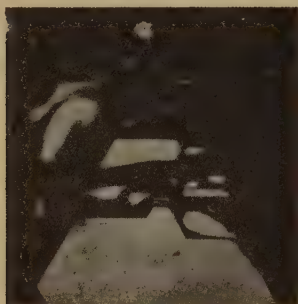


Fig. 4.

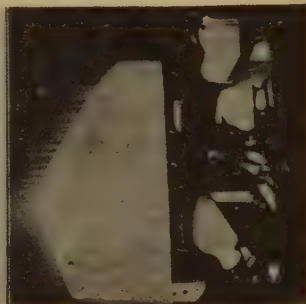


Fig. 5.

Fig. 4 und 5. Ausbildung von Flächen auf einem tropfenförmigen *Mg*-Kristall: 0001 (Fig. 4) und 10 $\bar{1}1$ (Fig. 5); alle, auch die abgerundeten Flächen, gehören demselben Kristall an. Zwischen den einzelnen »Inseln« konkave, glänzende Stellen. Gleitlinien auf 10 $\bar{1}1$ (infolge leichter Deformation). 20fach.

äußere Form anzunehmen, sondern ihr Aussehen kann auch tropfenförmig sein, jedoch bei innerem einkristallinem Aufbau. Natürlich kann solch ein labiler Zustand nicht lange dauern, denn infolge irgend welcher Änderungen (z. B. örtliche Verminderung des Dampfdruckes), wird es energetisch vorteilhafter sein, schon begonnene Flächen durch Einlagerung neuer Atome weiterzuführen, als neue Schichten auf den schon vorhandenen anzulegen. Deshalb bildet sich nach einiger Zeit auf dem tropfenförmigen Kristall eine größere Fläche, meist die 0001 aus (Fig. 4 und 5). Diese Fläche wird durch Vizinalflächen oder einfach durch konkav gebogene Flächen begrenzt, die allmählich in die Pyramiden- und Prismenflächen übergehen. Vermindert sich weiter der Dampfdruck an den wachsenden Kristallflächen, deren Ausdehnung inzwischen mit der Zeit beträchtlich zugenommen hat, so werden allmählich auch die Vizinalflächen bis zu den Flächen der Gleichgewichtsform aufgefüllt

1) Zu derselben Auffassung über die Natur der Vizinalflächen beim Wachstum des Aluminiumalauns, laut einer freundlichen brieflichen Mitteilung, ist auch Herr A. Schubnikow gelangt. Hierzu auch A. Schubnikow und B. Brunowski, Z. Kristallogr. 77 (1931) 337.

und es resultiert zuletzt diese Form (Fig. 6). Außer den Kristallen mit dieser vollendeten Form findet man auch solche, die zwar nur durch die Flächen 0001, 1011 und 10 $\bar{1}$ 0 begrenzt, jedoch stufenartig gebaut sind und sich somit noch in einem Wachstumsstadium kurz vor der Gleichgewichtsform befinden. In Fig. 7 ist ein ähnlicher Kristall von 5 Seiten abgebildet. Das weitere Wachstum des Kristalls erfolgt höchstwahrscheinlich



Fig. 6. Mg-Kristall, Gleichgewichtsform.

an der treppenartig gebauten Spitze. Links sind größere fast vollendete Flächen zu sehen. Noch einige gebogene Vizinalflächen sind nahe der Haftstelle des Kristalls am Eisenblech vorhanden.

Die Kondensation des Dampfes kann während des Wachstums wie auf den sich schon ausgebildeten Kristallflächen direkt durch Anlage neuer Schichten, so auch an den gebogenen Stellen erfolgen. In letzterem Fall wird zwar ein Teil der adsorbierten Atome unmittelbar das vorhandene Gitter fortsetzen, ohne jedoch bestimmte Flächen auszubilden, der andere aber auf der höchstwahrscheinlich flüssigen Oberfläche im Sinne von Volmer

und Estermann¹⁾ wandern, bis eine Stelle gefunden wird, wo eine Gleichgewichtsfläche unter weiterer Energieabgabe fortgesetzt oder vervollständigt werden kann. Obgleich das Wachstum der Kristalle weit unter dem Schmelzpunkte des Magnesiums erfolgte, ist es doch möglich, daß dank der freiwerdenden Kondensations- und Kristallisationswärme die äußerste Schicht des Kristalls sich in flüssigem Zustand befindet und somit die Beweglichkeit der Atome erheblich erleichtert. Daß tatsächlich besonders auf den gebogenen Flächen ein solcher Zustand möglich ist, darauf deutet das glänzende, angeschmolzene Aussehen dieser Teile des Kristalls hin²⁾.

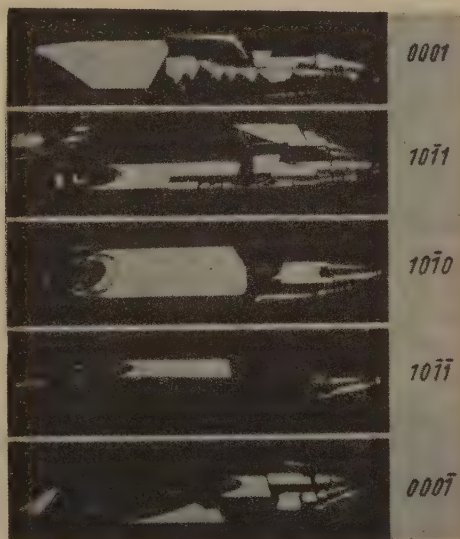


Fig. 7. Mg-Kristall kurz vor dem Erreichen der endlichen Gleichgewichtsform. 25fach.

1) M. Volmer und J. Estermann, Z. Physik 7 (1924) 45; auch M. Volmer und G. Adhikari, Z. Physik 35 (1926) 470; J. Estermann, Z. Elektrochem. 31 (1925) 444.

2) Ähnlich der Oberfläche der nach dem Czochralskischem Verfahren aus der Schmelze gezogenen Kristalldrähte.

Einen weiteren Beweis, daß sich aus einem kristallinen Keim ohne Flächenbegrenzung ein regelrechter Kristall entwickeln kann, liefern Kristalle, die sich im Versuchsrohr gebildet hatten, in dem das Wachstum 74 Stunden lang dauerte und in einer Wasserstoffatmosphäre von 110 mm Druck erfolgte.



Fig. 8. *Mg*-Kristall (0001). 74 Stunden bei einem Wasserstoffdruck von 110 mm *Hg* gewachsen. 20fach.

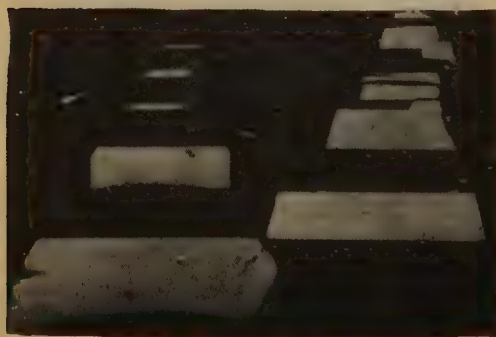


Fig. 9 u. 10. Derselbe Kristall ($10\bar{1}0$) und ($10\bar{1}1$). 20fach.



Fig. 11. Die flächenlose Spitze des Kristalls der Fig. 8.

In den Figuren 8, 9, 10 und 11 ist ein solcher Kristall abgebildet. Das Wachstum beginnt unter diesen Umständen, wie bei den übrigen homöopolaren hexagonalen Kristallen von der Mitte der schon vorhandenen 0001-Flächen aus, indem dort neue Schichten angelegt und in Richtung der digonalen Achse II. Stellung fortgesetzt werden. Während beim *Zn* und *Cd* die von der Mitte wachsenden Schichten schon von Anfang an (im Bereich der mikroskopischen Beobachtung) ein sechseckiges Aussehen haben¹⁾, sind diese Ausgangspunkte neuer Schichten bei entsprechenden *Mg*-Kristallen halbkugelförmig, mit glänzender Oberfläche und mit einer schwach ausgeprägten Sechszähligkeit des zweifellos einkristallinen

Aufbaus des Kerns (Fig. 11). Der Umstand, daß hier keine definierten Flächen erscheinen, ist nur durch das schnelle Wachstum des Keims zu erklären; hat er größere Dimensionen erreicht, so bilden sich, wie schon beschrieben, allmählich die Flächen der Gleichgewichtsform (über die Vizinalflächen) aus.

Es wurde versucht, an Kristallen, die diese Form noch nicht erreicht hatten, festzustellen, ob außer den Flächen der Gleichgewichtsform noch andere bestimmte Flächen vorübergehend vorkommen. Besonders wurde nach der Prismenfläche in II. Stellung gesucht. Diese Fläche konnte aber nicht gefunden werden,

1) Z. physik. Chem. B 18 (1934) 322.

im besten Fall ließ sich statt deren (und auch statt der Pyramidenfläche) eine gewölbte Fläche feststellen (Fig. 2b). Ganz vereinzelt traten auch die Flächen $10\bar{1}3$ in schlechter Ausbildung auf¹⁾.

Erfolgt das Wachstum der *Mg*-Kristalle bei höherem Wasserstoffdruck, so bilden sich ziemlich oft auch Hohlkristalle aus. Während diese Kristalle von außen die Gleichgewichtsform besitzen (Fig. 12), ist das Innere konkav gekrümmt. Die Krümmung wird hier und da durch schmale Flächenstreifen, die der Gleichgewichtsform angehören, unterbrochen. Diese Kristallausbildung steht nicht im Widerspruch zur Theorie des homöopolaren Kristallwachstums.

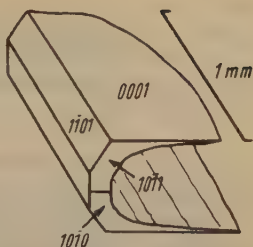


Fig. 12. Hohlkristall aus *Mg*, gewachsen in einer H_2 -Atmosphäre von 380 mm Versuchsdauer 120 Stunden.

Zusammenfassung.

Beim Wachstum von Magnesiumkristallen im Dampf bilden sich außer den Kristallen mit der Gleichgewichtsform (begrenzt durch 0001, $10\bar{1}0$ und $10\bar{1}1$) auch solche aus, die nur einige der erwähnten Flächen besitzen, während der übrige Teil des Kristalls aus einer gekrümmten Oberfläche besteht, die glänzend und wie angeschmolzen aussieht. Der Kristall ist trotzdem innerlich einheitlich gebaut. Mikroskopische Untersuchungen erlauben festzustellen, daß beim Wachstumsbeginn eines Kristalls, besonders dann, wenn die Übersättigung höher ist, sich Kristallkeime ohne äußere Flächen ausbilden können. Mit zunehmender Größe des Keims fällt die Wachstumsgeschwindigkeit und es beginnen die Flächen der Gleichgewichtsform mit den Vizinalflächen als Vorläufern zu erscheinen. Diese letzteren wären somit als selbstständige Flächen (mit höheren Indizes) zu betrachten, die nur an einem schnell wachsenden Kristall vorkommen können. Nähern sich die Wachstumsbedingungen denen des Gleichgewichts, so verschwinden die Vizinalflächen (sie werden aufgefüllt). Außer diesen unbestimmten Flächen und der Fläche $10\bar{1}3$, die ganz vereinzelt auftritt, konnten keine anderen Flächen aufgefunden werden, die den Nichtgleichgewichtskristall charakterisieren würden.

1) Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 246.

Riga, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Lettländischen Universität.

Eingegangen den 17. Mai 1934.

Zwillingsbildungen bei Graphitkristallen.

Von W. S. Wesselowski und K. W. Wassiliew¹⁾.

(Mit 4 Textfiguren.)

Anlässlich einer früheren Arbeit²⁾ über die systematische Untersuchung der dispersen Struktur von Graphitkörpern verschiedener Herkunft haben wir die ersten Andeutungen der Existenz von Zwillingsbildungen bei Graphit beobachtet. Es hat sich nämlich erwiesen, daß in den Schuppen des Zawalje-graphits, dessen lamellenförmige Kristallite eine vollkommene Orientierung in der Basisebene aufweisen, eine gesetzmäßige Drehung derselben gegeneinander um den Winkel von 30° (in derselben Ebene um die *c*-Achse) zu beobachten ist. Diese Regelmäßigkeit der Orientierung ist im Lauebild deutlich wahrzunehmen. Eine deutliche Gesetzmäßigkeit der Orientierung wurde aber beim Zawalje-graphit nur in vereinzelten Fällen, nicht aber bei der Mehrzahl der Schuppen beobachtet; noch seltener waren aus einem einzigen Kristall bestehende Schuppen zu finden.

Vor kurzem hatten wir Gelegenheit, den Graphit zu untersuchen, der sich im Gußeisen bei seinem Transport in großen Mengen vom Hochofen zur Gießmaschine bildet. Dieser Graphit häuft sich in merklichen Mengen in der Schlacke an, von der er auf mechanischem Wege getrennt werden kann (durch selektives Absieben, pneumatische Separation, Schwimmaufbereitung). In gereinigtem Zustande bildet er ein aus massiven Schuppen mit spiegelnden Flächen bestehendes schön glänzendes Pulver.

Die Schuppen bestehen aus sehr reinem Graphit mit kleinem Eisengehalt, wie die nachstehenden Zahlen zeigen:

Kohlenstoff	94,67%
Aschegehalt	3,58%
Flüchtiges	0,89%
Eisenoxyd	2,98%
Schwefel	0,37%.

Bei der Behandlung mit Salzsäure sinkt der Aschegehalt bis auf 0,17%.

Eine Messung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Methode von K. Arndt ergab den für deutlich-kristalline Graphite normalen Wert.

In bezug auf seine Brennbarkeit nimmt der Gußeisengraphit eine Mittelstellung zwischen den typischen Schuppengraphiten und den dicht-kristallinen Graphiten (Botogol) ein.

In bezug auf seine disperse Struktur muß der Gußeisengraphit ohne Zweifel zu den Schuppengraphiten gezählt werden, trotzdem seine Bildungsbedingungen sich von denjenigen anderer Abarten der Schuppengraphite wesentlich unterscheiden. Unter dem Mikroskop ist zu sehen, daß seine Schuppen aus lamellenförmigen Kristallen zusammengesetzt sind, die den

1) Aus dem russischen Manuskript übersetzt von E. Kronmann, Moskau.

2) Wesselowski, W. S., und Wassiliew, K. W., Z. Kristallogr. 89 (1934) 156; vgl. auch Wesselowski, W. S., und Pertzow, W. N., Z. anorgan. Chem. 216 (1934), 229.

Habitus von regelmäßigen hexagonalen Blättchen von 0,2 bis 2,0 mm Durchmesser aufweisen. Ziemlich oft kommen unter ihnen Aggregate in Gestalt von flachen Rosetten vor, in denen die einzelnen Kristallplättchen in der Basisebene zumeist um den Winkel von 30° gegeneinander gedreht sind. Die Basisebenen sind glatt und gut entwickelt; seltener werden die Flächen der Pyramide $\{10\bar{1}1\}$ beobachtet.



Fig. 1. Röntgenogramm eines Schuppens des Zawalje-Graphits (Strahlengang rechtwinklig zur Basis) mit erkennbarer Zwillingsorientierung der Kristalle.

Fig. 2. Lauegramm eines Zwillingschuppens des Gußeisengraphits.

Fig. 3. Debyeogramm des Gußeisengraphits.

Fig. 4. Debyeogramm des Gußeisengraphits längs der Basis.

Den aufgenommenen Röntgenogrammen ist zu entnehmen, daß die Kristallite mit vollkommener Orientierung in der Basisebene die Schuppen zusammensetzen. Es liegt hier also ein für die Schuppengraphite typischer Aufbau vor. Es hat sich bestätigt, daß die Kristalle eine gesetzmäßige Drehung in der Basisebene um 30° gegeneinander aufweisen.

Während aber eine derartige Orientierung beim Zawalje-graphit nur in Ausnahmefällen beobachtet werden konnte, haben sich alle von uns unter-

suchten Schuppen des Gußeisengraphits als solche Zwillinge erwiesen. In pulverförmigem Zustande ergibt dieser Graphit ein normales Debyeogramm.

Die Entstehung der Zwillingbildungen kann entweder durch die spezifischen Bildungsbedingungen oder durch die Annahme, daß diese Erscheinung allen sich bei tiefen Temperaturen bildenden Graphiten gemeinsam ist, erklärt werden. Es ist zu betonen, daß der Gußeisengraphit den einzigen Fall einer reproduzierbaren künstlichen Bildung großer Graphitkristalle bei relativ niedriger Temperatur (1100—1300°) darstellt, und zwar solcher Kristalle, an denen die Existenz von Zwillingen direkt beobachtet werden kann. Große Kristalle, die bei höheren Temperaturen (2000—2200°) durch Verdunstung von Kohlenstofflösungen in flüssigem Eisen gewonnen werden können, haben sich immer als Monokristalle entlarvt, und Zwillinge konnten unter ihnen nicht beobachtet werden. Möglicherweise kann dies als Andeutung einer α - β -Umwandlung des Graphits betrachtet werden.

Zusammenfassung.

Es werden beim Zawaljographit (Ukraine) und beim Gußeisengraphit beobachtete Zwillingbildungen beschrieben: regelmäßige Verwachsungen von Kristallen in der Basisebene mit einer Drehung um die c -Achse von 30°.

Moskau, Institut für angewandte Mineralogie.

Eingegangen den 25. April 1934.

Kristallographische Notiz zum Pinoresinol ($C_{20}H_{19}O_6$).

Von Heinz Meixner in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

Das Material verdanke ich Herrn Prof. Dr. A. Zinke (Pharm. chem. Inst. d. Univ. Graz). In diesem Institute wurde es aus dem Überwallungsharz der Fichte (Koralpe, Steiermark) von Frl. E. Reuß hergestellt.

Rhombisch vollflächig, V_k .

$$a : b : c = 1,4369 : 1 : 0,8662. \quad p_0 q_0 = 0,7649; 0,8662.$$

Meist wurden bei der Kristallisation blaßgelbliche Krusten mit nur undeutlichen Kristallflächen erhalten; einmal glückte es, schön ausgebildete, durchsichtige Kristalle von höchstens $8 \times 5 \times 3$ mm Größe darzustellen, die am einkreisigen Goniometer (Fuess) gemessen wurden.

Tabelle I.

	berechnet	beobachtet
$b/m = (010)/(110)$	41° 20'	41° 16', 41° 23', 41° 24'.
$m/m'' = (110)/(\bar{1}\bar{1}0)$	97° 20'	97° 17', 97° 23'.
$x/x' = (012)/(\bar{0}\bar{1}2)$	46° 54'	46° 54', 46° 55'.
$b/x = (040)/(012)$	66° 33'	66° 12', 66° 53'.
$l/l' = (101)/(\bar{1}01)$	74° 37'	74° 34', 74° 36', 74° 37', 74° 31'.
$l/x = (101)/(012)$	43° 8'	42° 58', 43° 2'.
$l/m = (101)/(110)$	66° 24'	66° 20'.
$x/m = (042)/(110)$	72° 37'	72° 8' (undeutlich, mehrere // Signale).

Tabelle II.

	Miller	Goldschmidt	φ	ϱ
b	(040)	0∞	0°	90°
m	(110)	∞	$44^\circ 20'$	90°
l	(101)	10	90°	$37^\circ 18,5'$
x	(012)	$0\frac{1}{2}$	0°	$23^\circ 27'$
(o)	(111)	1	$44^\circ 20'$	$49^\circ 5'$

Den Flächen- und den Zonenverband gibt die Fig. 1, die gnomonische Projektion wieder:

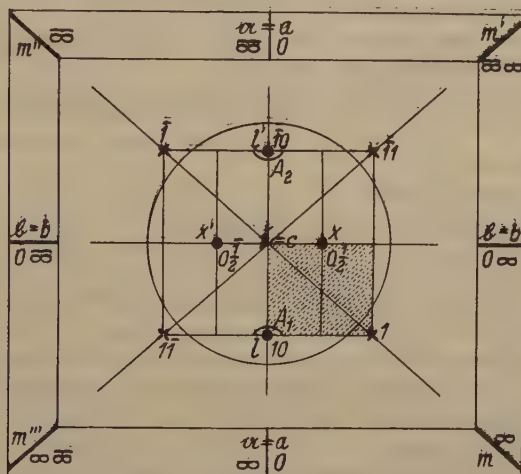


Fig. 1.

Die Aufstellung erfolgte in Übereinstimmung mit der Optik!

Gestaltliches (Fig. 2): Planar nach der Basis (001), gestreckt nach der X-Achse, mit den wichtigsten Zonen [100], [010], in Chudoba's Typisierung¹⁾: P_{001}^a [100], [010], [001].

x (012) und l (101) sind gut, b (040) und m (110) viel schwächer entwickelt. Andere Flächen wurden nicht beobachtet.

Härte geringer als Talk, sehr spröde.

Spaltbarkeit fehlt.

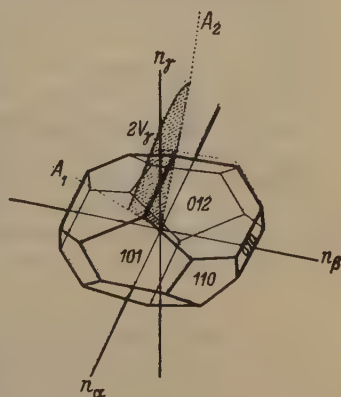


Fig. 2.

¹⁾ Karl Chudoba: Mitteil. aus dem Min. Inst. d. Univ. Bonn. 69. Zur morph. Typisierung der verschiedenen Kristalltrachten. Centralbl. f. Min. etc. Jahrg. 1930. A, 334—338.

Schmelzpunkt: 112°C bei etwa 1 Atm. (Angabe von Frl. Reuß).

Dichte: 1,385 (15°C , Westphalsche Waage, Thouletsche Lösung).

Farbe: Bläßgelb, durchsichtig bis durchscheinend.

Lichtbrechung: Auf einer Mattglasplatte ließen sich gut Platten nach (001) schleifen.

$n_{\beta} = 1,532$ und $n_{\alpha} = 1,508$ (Na-Licht, Pulfrichsches Refraktometer, Methylenjodid). Aus technischen Gründen konnte n_{γ} mit dieser Methode in Schliffen // (100) und // (010) nicht bestimmt werden.

Dispersion sehr schwach, $\rho > v$.

Gerade Auslöschung auf (100), (010), (001).

$n_{\beta} - n_{\alpha} = 0,024$. Fast der gleiche Wert (0,023) wurde mittels Polarisationsfarbe und Blättchendicke erhalten.

Platten // (001) zeigen ein schönes Achsenbild mit beiden Achsenausritten.

Achsenebene ist (010).

Opt. Character positiv.

$X = a$, $Y = b$, $Z = c$. c ist 1. Mittellinie.

Achsenwinkel:

- a) Mit der Schwarzmannschen Achsenskala im Mikroskop $2E = 120^{\circ}$,
 $n_{\beta} = 1,532$, $2V = 69^{\circ} 22'$.

Daraus $n_{\gamma} = 1,552$.

- b) Mit dem Achsenwinkelapparat (Adams-Schneider), in α -Monobromnaphthalin eingebettet. $2V_{Na} = 69^{\circ} 54'$, $n_{\beta} = 1,532$.

Daraus $n_{\gamma} = 1,552$.

$n_{\gamma} = 1,552$ wurde mittels Eintauchmethode in Anisöl kontrolliert.

n_{γ} mittels der Prismenmethode mit (101)/(101) zu bestimmen, gelang, vermutlich wegen zu geringer Größe, nicht.

Für Hilfe bei der Untersuchung danke ich meinem Lehrer Prof. Dr. F. Angel.

Graz, im Juni 1934.

Min. petrograph. Institut der Universität.

Eingegangen den 30. Juni 1934.

Isomorfismo fra composti di elementi a valenza diversa.

Di G. Bruni e A. Ferrari di Milano.

(Con 4 figure.)

L'isomorfismo fra composti di elementi a valenza diversa, e quindi aventi molecole con numeri diversi di atomi, ha attirato da molto tempo l'interesse dei chimici e dei mineralisti.

L'isogonia dei molibdati e dei wolframati delle terre rare con quelli alcalino terrosi e di piombo, riscontrata da Alfonso Cossa fin dal 1878¹⁾, è stata studiata poi dettagliatamente da F. Zambonini²⁾.

Le strette relazioni di isomorfismo esistenti tra fluorite CaF_2 e yttrio-fluorite YF_3 sono state messe in evidenza da V. M. Goldschmidt e L. Thomassen³⁾ i quali dimostrarono che i due fluoruri presentano celle elementari cubiche di dimensioni pressochè identiche:

$$\text{CaF}_2 \quad a = 5,47 \text{ \AA} \qquad \text{YF}_3 \quad a = 5,49 \text{ \AA}.$$

Goldschmidt e Thomassen nel citato lavoro osservano: «E' una questione importante, anche da un punto di vista cristallografico generale, stabilire in qual modo si alteri la disposizione geometrica quando composti con numero di atomi diverso formano miscele isomorfe», ma non danno risposta a questa importante questione.

Il primo caso di isomorfismo tra composti a valenza diversa nel quale la precedente domanda ha trovato completa risposta, è quello dei cloruri di litio e di magnesio da noi studiato⁴⁾ quasi contemporaneamente alle citate ricerche di Goldschmidt e Thomassen. A questo proposito dobbiamo chiarire che il lavoro di G. e T. non è stato da noi conosciuto nè citato perchè il titolo del lavoro non ci poteva far pensare che esso accennasse all'argomento che studiavamo.

D'altronde Bruni aveva preso in esame lo studio dell'isomorfismo fra composti a valenza diversa, anche prima delle ricerche sulla coppia $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$ studiando, in collaborazione con G. R. Levi⁵⁾, le soluzioni solide di fluoruro di litio nel fluoruro di magnesio. Effettivamente in questo secondo caso non esistono fra i due composti relazioni di forma cristallina e la struttura che fu allora proposta per il fluoruro di magnesio, nella quale Bruni e Levi avevano creduto di trovare delle analogie con quella del fluoruro di litio, è risultata in seguito inesatta⁶⁾. I fluoruri di litio e di magnesio formano infatti due serie di cristalli misti con ampia lacuna di miscibilità in ognuna delle quali il reticolo è quello del componente predominante. I reticoli del cloruro di litio e del cloruro di magnesio presentano invece strettissime analogie per cui i due composti sono miscibili allo stato solido in ogni proporzione.

1) Mem. Accad. Lincei (3°) 8 (1878) 1.

2) Riv. ital. Miner. 54 (1915) 54; Z. Kristallogr. 58 (1923) 226.

3) Vid. Selsk. Skr. M.N.K. 40 (1923) No. 2 pg. 41.

4) Rend. Accad. Lincei (6°) II (1925) 457.

5) Rend. Accad. Lincei (5°) XXXIII (1924) 377.

6) Rend. Accad. Lincei (6°) I (1925) 664.

Le relazioni tra i due reticoli sono state messe in evidenza in modo sicuro fin dal 1925 (loc. cit.) e successivamente nel 1927¹⁾ colla dimostrazione che le celle elementari dei due cloruri si possono ridurre a due solidi di eguali dimensioni e che si può derivare il reticolo del cloruro di magnesio da quello del cloruro di litio lasciando gli atomi di cloro nelle stesse posizioni e gli atomi di magnesio in una metà delle posizioni occupate dal litio nel reticolo del cloruro di litio.

In questo modo il problema dell'isomorfismo fra composti di elementi a valenza diversa veniva per la prima volta risolto in modo completo con un parziale «svuotamento» delle posizioni occupate dagli atomi vicarianti.

Mentre noi arriviamo a questa soluzione per «parziale svuotamento» delle posizioni occupate dai cationi nel composto a valenza minore (da 2 LiCl a MgCl_2) Goldschmidt arriva a un risultato sostanzialmente identico col procedimento inverso e cioè per «riempimento» o introduzione di anioni nelle posizioni vuote (da CaF_2 a YF_3).

L. Pauling²⁾ utilizzando le nostre misure e i nostri fotogrammi del cloruro di cadmio, di cui avevamo accertato l'isomorfismo col cloruro di magnesio, ha calcolato e proposto una cella elementare di questa sostanza che fu adottata in seguito da molti autori come struttura tipo dei cloruri romboedrici di metalli bivalenti e di altri alogenuri. Riteniamo quindi necessario riprendere l'interpretazione dell'isomorfismo tra cloruro di litio e cloruro di magnesio per dimostrare che la struttura del cloruro di cadmio, proposta da Pauling, non differisce realmente da quella che l'isomorfismo col cloruro di litio ci aveva fatto attribuire al cloruro di magnesio.

La struttura del cloruro di magnesio si ricava da quella del cloruro di

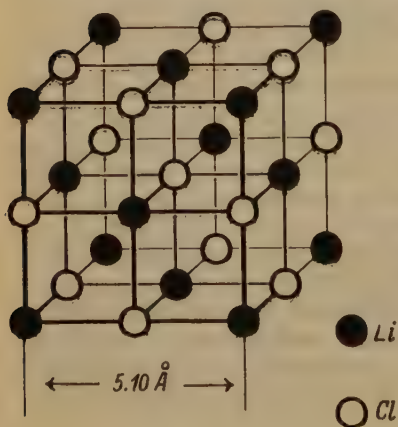


Fig. 1.

litio, rappresentata dalla fig. 4, togliendo una metà degli atomi di litio e sostituendo i rimanenti con degli atomi di magnesio. La cella che così si ottiene, fig. 2, è quella pseudocubica data nel 1925, contiene 2 mol. di MgCl_2 e ha per spigolo $a = 5,08 \text{ \AA}$. Come è facile vedere con questa disposizione di atomi la cella non risponde alle leggi di simmetria che si ritrovano invece assumendo una cella romboedrica pseudocubica di lato doppio, come uno di noi (A. Ferrari) ha fatto nel 1927³⁾ per spiegare alcune linee deboli dei fotogrammi di Debye. Questa cella si presta poco ad essere assunta come cella elementare per il grande numero di molecole che contiene, ma da essa si

1) Z. physik. Chem. **180** Cohen-Festband (1927) 488.

2) Proc. Acad. Sciences Washington **15** (1929) 709.

3) Rend. Accad. Lincei (6°) **VI** (1927) 56.

passa facilmente ad una cella romboedrica con $\alpha = 60^\circ$ contenente 4 mol. (questo passaggio è stato proposto da A. Ferrari nel 1929¹). In questa, mantenendo gli atomi nelle posizioni da essi occupati nella fig. 2, si ottiene il modello della fig. 3 nella quale sono messe in evidenza le relazioni con la cella pseudocubica contenente 16 molecole.

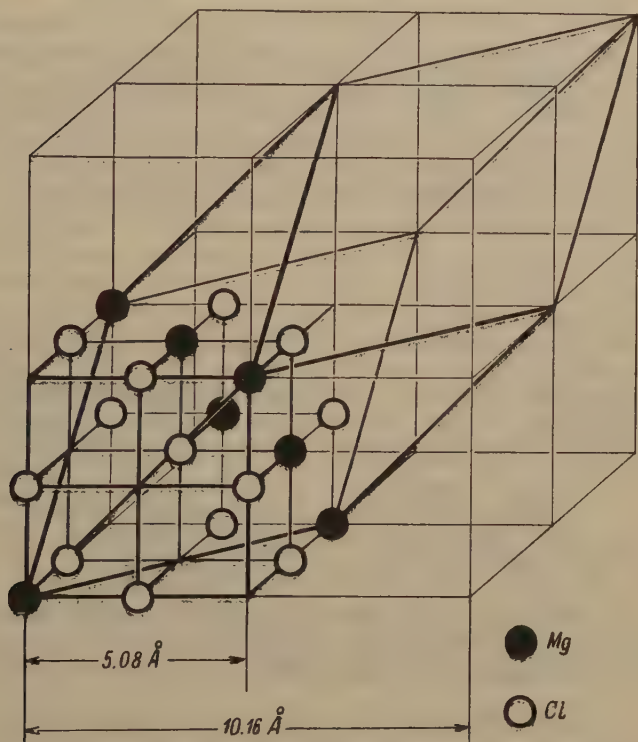


Fig. 2.

Le coordinate degli atomi in questa cella romboedrica sono:

<i>Mg</i>	0	0	0;	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0;	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$.
<i>Cl</i>	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$;	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$;
	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$;	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$.

La cella elementare proposta da Pauling presenta, rispetto a quella romboedrica della fig. 3, il vantaggio di contenere una sola molecola e per questo essa è stata assunta dai più come cella elementare di molti composti

1) Rend. Accad. Lincei (6°) IX (1929) 786 e Atti del III Congresso Nazionale di Chimica, Maggio 1929, 457.

romboedrici a formula AB_2 , ma in essa la disposizione degli atomi non differisce in nulla da quella della fig. 3 da noi proposta. Infatti da quest'ultima si passa a quella di Pauling ripetendo la trasformazione già usata per passare dalla cella pseudocubica con 16 mol. a quella con 4 mol. (vedi fig. 4).

Le coordinate che assegna Pauling sono, nel caso del cloruro di cadmio, $Cd (0\ 0\ 0)\ Cl (u\ u\ u; -u\ -u\ -u)$.

Per $u = 0,25$, valore ammesso da Pauling, si ha un reticolo che corrisponde a quello del cloruro di litio dove una metà degli atomi metallici è stata tolta e si identifica quindi con quello che fin dal 1927 (loc. cit.) avevamo attribuito al cloruro di magnesio: la struttura data da Pauling al cloruro di cadmio non può quindi dirsi nuova. A conferma di questa struttura L. Pauling ha dato solo un sommario confronto fra le intensità di alcune macchie del nostro fotogramma di Laue e il fattore di struttura.

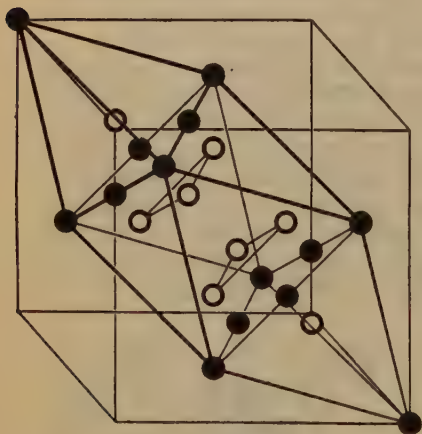


Fig. 3.

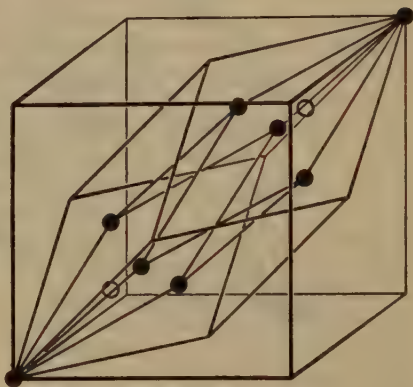


Fig. 4.

La ragione per la quale, pur avendo dimostrato fin dal 1925 che gli atomi di cloro nel reticolo del cloruro di magnesio occupano le stesse posizioni degli atomi dello stesso elemento nel cloruro di litio e che gli atomi di magnesio stanno al posto di una metà di quelli di litio, non abbiamo allora affermato in modo sicuro quali fossero le posizioni che rimangono vuote, stà nel fatto che le intensità, pur giustificando in grosso modo la struttura nostra e di Pauling, non la confermano a tutto rigore, anzi nel fotogramma del cloruro di magnesio compare abbastanza forte una linea che darebbe un fattore di struttura eguale a zero.

Riassumiamo nella seguente tabella le costanti dei cloruri romboedrici bivalenti calcolate nei nostri precedenti lavori riferendole rispettivamente alle tre celle delle fig. 2, 3, 4:

	cella pseudocubica	cella fig. 3	cella fig. 4
$NiCl_2$	$a = 10,00 \quad \alpha = 90^\circ$	$a = 7,07 \quad \alpha = 60^\circ$	$a = 6,13 \quad \alpha = 33^\circ 33'$
$CoCl_2^{1)}$	$a = 10,02 \quad \alpha = 90^\circ$	$a = 7,08 \quad \alpha = 60^\circ$	$a = 6,14 \quad \alpha = 33^\circ 33'$
$MgCl_2$	$a = 10,16 \quad \alpha = 90^\circ$	$a = 7,18 \quad \alpha = 60^\circ$	$a = 6,22 \quad \alpha = 33^\circ 33'$
$FeCl_2$	$a = 10,12 \quad \alpha = 90^\circ$	$a = 7,155 \quad \alpha = 60^\circ$	$a = 6,20 \quad \alpha = 33^\circ 33'$
$MnCl_2$	$a = 10,29 \quad \alpha = 91^\circ 12'$	$a = 7,20 \quad \alpha = 61^\circ 25'$	$a = 6,19 \quad \alpha = 34^\circ 33'$
$CdCl_2^{2)}$	$a = 10,20 \quad \alpha = 94^\circ$	$a = 6,96 \quad \alpha = 64^\circ 51'$	$a = 5,87 \quad \alpha = 37^\circ 2'$

All'esempio tipico di isomorfismo per parziale svuotamento del reticolo stabilito da noi per la prima volta nel caso di $LiCl$ e $MgCl_2$ altri se ne sono aggiunti in seguito.

Così dobbiamo ricordare, perchè strettamente connesso al caso precedente, il passaggio dal reticolo di $MgCl_2$ ($a = 6,22 \text{ \AA}$ $\alpha = 33^\circ 33'$) a quello di $CrCl_3$ la cui cella elementare si può ridurre a forma simile a quella di $MgCl_2$ assumendo i valori $a = 6,16 \text{ \AA}$ $\alpha = 32^\circ$. Gli atomi di cloro occupano le stesse posizioni che hanno nel reticolo del cloruro di magnesio e quindi in quello del cloruro di litio, gli atomi di cromo stanno rispettivamente in un terzo delle posizioni occupate dal litio ed in un mezzo di quelle occupate dal magnesio nei reticoli dei corrispondenti cloruri. A questa deduzione è giunta N. Wooster³⁾ nel 1930.

Un altro esempio di questo tipo è stato studiato da uno di noi⁴⁾ che ha potuto dimostrare lo stretto isomorfismo che esiste tra una serie di nitriti complessi monometrici che si possono raggruppare in quattro tipi di molecole:

$K_4[Ni(NO_2)_6]$	$a = 10,49 \text{ \AA}$
$K_3[Co(NO_2)_6]$	$a = 10,32 \text{ \AA}$
$Pb_2[Ni(NO_2)_6]$	$a = 10,55 \text{ \AA}$
$\frac{1}{2}Pb_3[Co(NO_2)_6]$	$a = 10,35 \text{ \AA}$

In genere tutti questi casi di isomorfismo fra sostanze a numero diverso di atomi, per es. fra composti di elementi a valenza diversa, si interpretano con un « parziale svuotamento » del reticolo e la permanenza della confi-

1) Le costanti del cloruro di cobalto sono state ricalcolate da G. Grime e J. A. Santos (Z. Kristallogr. 88 (1934) 136) i quali trovano, con la rappresentazione della fig. 4, i valori $a = 6,16 \text{ \AA}$ $\alpha = 33^\circ 36'$ quindi vicinissimi a quelli che A. Ferrari (loc. cit.) ha calcolato fin dal 1927. Questi autori non ricordano che le costanti del cloruro di cobalto erano già state calcolate e si limitano ad affermare che Ferrari, Celeri e Giorgi nel 1929 hanno stabilito che i cloruri di Cd , Co , Mg , Ni e Fe sono isomorfi.

2) Le costanti del cloruro di cadmio sono state calcolate da Pauling su dati sperimentali non pubblicati; i valori che questo autore ha dato per la cella pseudocubica sono: $a = 10,20 \text{ \AA}$ $\alpha = 94^\circ$, per la cella della fig. 4 $a = 6,36 \text{ \AA}$ $\alpha = 36^\circ 40'$. — Queste due coppie di valori non si corrispondono; infatti dalle costanti della cella pseudocubica si calcolano, per quella contenente una sola molecola, i valori $a = 5,87 \text{ \AA}$ $\alpha = 37^\circ 2'$ riportati nella tabella.

3) Z. Kristallogr. 74 (1930) 363.

4) A. Ferrari e C. Colla, Rend. Accad. Lincei (6°) XI (1930) 755; XIV (1931) 435 e 511; XVII (1933) 390; A. Ferrari e R. Curti, Gazz. chim. Ital. 63 (1933) 499.

gurazione di questo è determinata da quella degli ioni il cui numero rimane costante.

Nei casi finora verificati gli ioni che determinano la permanenza della configurazione del reticolo sono gli anioni; il loro diametro è sempre considerevole rispetto a quello degli elementi vicarianti (cationi) il cui numero varia. Che lo spazio occupato dagli anioni sia di gran lunga prevalente su quello dei cationi è cosa che nel caso dei nitriti complessi appare dalla semplice considerazione della loro formula.

Essa sussiste però anche nel caso dei cloruri dove può essere messa in evidenza facilmente mediante il calcolo. Infatti assumendo per i raggi atomici i valori calcolati da Goldschmidt (Cl^- 1,81 Å; Li^+ 0,78 Å; Mg^{+2} 0,78 Å; Cr^{+3} 0,65 Å) si deduce, ammettendo il dominio atomico sferico, che nel caso del cloruro di litio il volume della cella elementare è occupato per il 75% dal cloro, per il 6% dal litio; nel cloruro di magnesio per il 75,6% dal cloro e per il 3,05% dal magnesio; nel cloruro di cromo per il 77% circa dal cloro e solo per 1,2% dal cromo.

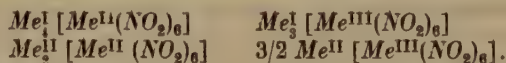
Da queste considerazioni risulta quindi in modo evidentissimo che l'architettura molecolare di questi composti isomorfi di elementi a valenza diversa è determinata dall'anione; il catione trova posto negli interstizi del reticolo, ed utilizzando una frazione minima del volume totale della cella elementare, non può influire in maniera apprezzabile sulla configurazione di questa e permette alle celle così risultanti di sostituirsi nel reticolo in qualsiasi rapporto.

Zusammenfassung.

Der Übergang des Gitters von $LiCl$ zu jenem von $MgCl_2$ wird diskutiert und es werden dabei die früheren diesbezüglichen Untersuchungen der Verfasser aus dem Jahre 1925 erwähnt. Es wird ferner hervorgehoben, daß die von L. Pauling 1929 für $CdCl_2$ vorgeschlagene Struktur mit derjenigen, die wir schon 1925 für $MgCl_2$ angenommen hatten, im wesentlichen identisch ist. Die Isomorphie zwischen $MgCl_2$ und $CdCl_2$ war von uns schon damals ebenfalls festgestellt worden.

Die Struktur der zweiwertigen Chloride vom $MgCl_2$ -Typus kann von derjenigen der einwertigen ($LiCl$ -Typus) abgeleitet werden, wenn man die Anordnung der Cl -Anionen beibehält, hingegen die Hälfte der von einwertigen Kationen besetzten Plätze leer läßt. Bleiben zwei Drittel der Kationenplätze leer, so erhält man das Gitter eines dreiwertigen Chlorides.

Die zu demselben Typ gehörende Isomorphie zwischen komplexen Nitriten mit verschiedenen Kationenzahlen, bringt man hiermit in Beziehung entsprechend den folgenden Formeln:



Man erklärt diese Erscheinungen der »Isomorphie mit partieller Gitterbesetzung« durch die Tatsache, daß der Gitterbau im wesentlichen von den Anionen bestimmt wird, weil die Kationen nur einen unbedeutenden Bruchteil des Totalvolumens einnehmen.

Ricevuto il 21 giugno 1934.

Kristallographische und refraktometrische Untersuchungen am α -Follikelhormon.

Von A. Neuhaus in Breslau.

(Mit 2 Textfiguren.)

Im Zusammenhang mit der kristallographischen Untersuchung von Hormonen aus dem Corpus luteum (1) beschäftigte ich mich zu Vergleichszwecken ebenfalls mit dem α -Follikelhormon. Die Untersuchung eines gut kristallisierten Präparates¹⁾ ergab, daß dieses nicht einheitlich war, sondern zwei verschiedene Kristallarten, eine monokline und eine rhombische enthielt. Auf Grund der kristallographisch-optischen Vermessung ließ sich die monokline Kristallart mit dem Theelin Slawsons (2) identifizieren, während die rhombische Kristallart von der zur Zeit bekannten rhombischen Modifikation (3) stark abwich, so daß auf eine neue rhombische Modifikation geschlossen wurde²⁾. Diese wurde erstmalig untersucht und die Angaben Slawsons l. c. durch goniometrische Vermessung vervollständigt.

I. Monokline Modifikation (metastabil) $F = 256^\circ$ (nach l. c. 4 u. 5) Bruttoformel: $C_{18}H_{22}O_2$; (Strukturformel s. Lit. 7 u. 8). Farblose, taflige Kristalle bis zu ~ 1 mm groß. Flächenbestand: $\{010\}$ (trachtbeherrschend), $\{110\}$, $\{011\}$; durch Anspalten ließ sich ferner $\{001\}$ erzeugen. Flächenbeschaffenheit: $\{010\}$ und $\{110\}$ schwach und sehr fein gestreift nach der c-Achse (Reflexe leicht unscharf); $\{011\}$ stark parallel der a-Achse gestreift (Reflexe mäßig); $\{001\}$ scharf und feinst parallel der b-Achse gestreift. $\{100\}$ ist hiernach also wahrscheinlich Gleitebene. Kofler und Hauschild beobachteten Zwillingsbildung nach (100), die also möglicherweise als Druckzwillingsbildung zu deuten ist, aber auch als Wachstumsbildung verständlich wird.

Spaltbarkeit: (001) vorzüglich.

1) Das Präparat wurde mir durch Vermittlung von Herrn Privatdozent Dr. Slotta (Breslau) von Herrn Prof. Dr. Butenandt (Danzig; damals Göttingen) freundlicherweise zur Untersuchung überlassen.

2) Nach Fertigstellung dieser Untersuchung im April 1933 (Goniometrische und optische Daten sowie röntgenographische Vermessung der Elementardimensionen der Zellen beider Kristallarten) erfuhr ich von Herrn Prof. Butenandt, daß auch Herr Prof. Hertel (Bonn) sich röntgenographisch mit dem α -Follikelhormon beschäftigte. Um weitere Doppelarbeit zu vermeiden, wandte ich mich daher an diesen und sandte ihm auf seinen Wunsch meine Ergebnisse nebst der Feststellung, daß ich eine neue rhombische Modifikation in Händen haben müsse (Brief vom 6. 5. 1933). Da Herr Prof. Hertel mir mitteilte, daß er die röntgenographische Untersuchung bereits weit gefördert habe, kamen wir überein, daß ihm die weitere Röntgenanalyse überlassen bleiben solle. Eine Verzögerung dieser Untersuchung hatte leider auch die Aufschiebung der Veröffentlichung meiner Ergebnisse zur Folge. Inzwischen ist von dritter Seite (4 und 5) über diesen Gegenstand geschrieben worden, ohne jedoch die Veröffentlichung vorliegender Ergebnisse überflüssig zu machen.

Goniometrische Vermessung (vgl. Fig. 4):

$$m(110):m(\bar{1}\bar{1}0) = 35^\circ 35' \pm 12'; \quad b(010):q(011) = 69^\circ 0' \pm 20'$$

$$b(010):m(110) = 72^\circ 15' \pm 12'; \quad m(110):q(011) = 64^\circ 25' \pm 25'$$

$$\text{hieraus: } \angle \beta = 111^\circ 18'.$$



Fig. 4.

Wegen der schlechten $\{011\}$ -Reflexe ist die reflexgoniometrische Bestimmung von $\angle \beta$ nicht sehr genau. Ein brauchbarer Kontrollwert ließ sich auf folgendem Wege erzielen: Dünne $\{001\}$ -Spaltlamellen wiesen bei mikroskopischer Betrachtung eine haarscharfe, feine Zonarstreifung nach $\{110\}$, sowie die oben bereits angeführte ebenfalls feinste Streifung parallel $[b]$ auf. Aus den mikroskopisch vermessenen Spuren von $(110):(\bar{1}\bar{1}0)$ auf $(001) = 38^\circ \pm 20'$ und dem reflexgoniometrisch vermessenen $\angle (110):(\bar{1}\bar{1}0)$ errechnet sich $\angle \beta$ zu $111^\circ 37' \pm 25'$. Direkte mikroskopische Vermessung der Kanten $[001]:[400]$ ergab $\angle \beta = 68^\circ \pm 1^\circ$. Aus obigen Winkelwerten folgt:

$$a:b:c = 0,344:1:0,413$$

$$\angle \beta = 111^\circ 30' \pm 25' \text{ (Mittelwert).}$$

Röntgendaten (Drehkristallmethode)

	Bernal	Neuhaus
a	7,5 Å	7,6 Å
b	22,1 Å	22,2 Å
c	9,06 Å	9,25 Å ¹⁾

Das ergibt: $a:b:c = 0,342:1:0,416$, in guter Übereinstimmung mit dem goniometrisch abgeleiteten Achsenverhältnis und den Werten Bernals (l. c. 9).

In optischer Hinsicht konnte ich die Daten Slawsons l. c. 2 bis auf die Achsenwinkelangabe durchaus bestätigen. Für $2V_D$ (gem.) fand ich indes $59^\circ \pm 1,5^\circ$ (statt 55°); dieser Wert entspricht gut dem aus a, β, γ nach der Formel $\cos V = \frac{a}{\beta} \sqrt{\frac{\gamma^2 - \beta^2}{\gamma^2 - a^2}}$ berechneten ($2V_D$ ber. = $59^\circ 42'$) sowie dem von Kofler und Hauschild gemessenen (l. c. 4 u. 5). Dispersion: $\rho > \nu$ (schwach).

II. Rhombische Modifikation: Bruttoformel: $C_{18}H_{22}O_2$; $F^2 = 259^\circ$; spez. Gew. = $1,236 \pm 0,005$ (Schwebemethode). Farblose, gedrungene Prismen bis zu ~ 1 mm Länge. Flächenbestand: $\{011\}$, $\{110\}$, $\{120\}$; durch Anspalten ließ sich ferner $\{010\}$ erzeugen. Flächenbeschaffenheit: $\{011\}$ und $\{010\}$ sehr gut (Reflexe scharf); $\{120\}$ war nach der Längsachse meist feinst gestreift und dann leicht gerundet (Reflexe leicht unscharf) $\{110\}$ wie $\{120\}$ aber sehr verstärkt (die kleinere und schlechter ausgebildete Prismenfläche wurde mit Rücksicht auf die Röntgenergebnisse (s. u.) als Einheitsfläche gewählt!).

Spaltbarkeit: $\{011\}$ vorzüglich, $\{010\}$ gut.

1) Vgl. dazu Anm. 2 zu Tab. S. 510.

2) Von Herrn Dr. Ruschig (Chem. Inst. d. Univ. Breslau) mit dem Mikroschmelzpunkttisch nach Kofler freundlichst bestimmt.

Goniometrische Vermessung: (vgl. Fig. 2)

$$\begin{aligned} q(011): q(0\bar{1}1) &= 49^\circ 22' \pm 4'; & q(011): q(01\bar{1}) &= 130^\circ 41' \pm 4' \\ b(010): n(120) &= 33^\circ 58' \pm 5'; & q(011): b(010) &= 65^\circ 22' \pm 4' \\ b(010): n(1\bar{2}0) &= 33^\circ 55' \pm 5'; & q(01\bar{1}): b(010) &= 65^\circ 19' \pm 4' \\ m(110): m(1\bar{1}0) &= 73^\circ 18' \pm 15'; \end{aligned}$$

(Eine genauere Winkelangabe war nicht möglich, da nur ein einziges hinreichend gutes Individuum zur Verfügung stand.)

$$a:b:c = 0,7423:1:0,4596$$

Röntgendaten: (Drehkristallmethode)

$$a = 12,1 \text{ \AA}; b = 16,3 \text{ \AA}; c = 7,5 \text{ \AA}$$

das ergibt: $a:b:c = 0,742:1:0,460$ in guter Übereinstimmung mit dem goniometrisch bestimmten Achsenverhältnis.

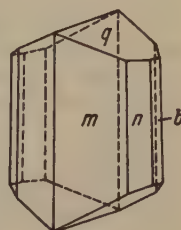


Fig. 2.

Optik.

1. Optische Orientierung: A.E. = (001); α parallel $[b]$; β parallel $[c]$; γ parallel $[a]$. Alle Schnitte parallel der Längszone löschten streng gerade, Schnitte parallel (001) genau symmetrisch aus.

2. Lichtbrechungsbestimmungen (Einbettungsmethode):

	Gaudefroy ¹⁾	Neuhaus	Kofler u. Hauschild
α_D	$1,520 \pm 0,003$	$1,511 \pm 0,002$	1,512
β_D	$1,615 \pm 0,003$	$1,621 \pm 0,002$	1,619
γ_D	$1,701 \pm 0,005$	$1,697 \pm 0,002$	1,692
$2 V_D$ gem.	$\sim 65^\circ$; ber. aus $2 E = \sim 120^\circ$)	$75^\circ \pm 2^\circ$)	73°
$2 V_D$ ber.	$82^\circ 18'$)	$74^\circ 37'$)	—

Dispersion $\rho > v$ (schwach).

Wenngleich die Werte Gaudefroys recht erheblich von meinen und von denen von Kofler und Hauschild abweichen, so möchte ich doch annehmen, daß Gaudefroy seine Brechungsexponenten an Material der vorliegenden rhombischen Modifikation bestimmt hat. Jedenfalls sind die Brechungsexponenten der sehr wahrscheinlich von Gaudefroy goniometrisch

1) Die eingangs erwähnte, von Gaudefroy l. c. vermessene rhombische Modifikation gleicher chemischer Bruttoformel ist weiter, wie folgt, charakterisiert: Habitus: pseudohexagonale Tafeln nach (001); $a:b:c = 0,776 \pm 0,002:1:1,826 \pm 0,004$ (goniometrisch); $a = 7,84 \text{ \AA}$; $b = 10,0 \text{ \AA}$; $c = 18,2 \text{ \AA}$; das ist: $a:b:c = 0,784:1:1,82$.

Optische Orientierung: A.E. // (001); γ // $[a]$; α // $[b]$; β // $[c]$.

2) Von mir berechnet.

3) In meiner Niederschrift vom 6. 5. 33 gab ich den Wert $\beta_D = 1,623 \pm 0,002$ an. Nochmalige Nachprüfung ergab, daß β_D sicher größer 1,619 und kleiner 1,624 ist; wahrscheinlichster Wert = 1,621, d. i. also innerhalb meiner angegebenen Fehlergrenze. Auch der γ -Wert wurde nochmals bestimmt und wiederum zu $1,697 \pm 0,002$ gefunden.

und röntgenographisch vermessenen rhombischen Modifikation inzwischen von Kofler und Hauschild bestimmt worden zu:

$$\alpha = 1,594; \beta = 1,628; \gamma = 1,647; 2V \sim 73^\circ$$

womit die Möglichkeit entfällt, anzunehmen, daß die Gaudefroysche Modifikation sich eben um obige geringe Änderungen der Brechungsexponenten von der von mir vermessenen unterscheidet. Ich möchte daher mit Kofler und Hauschild annehmen, daß Gaudefroy seine goniometrischen und röntgenographischen Messungen zwar an der rhombisch-metastabilen Modifikation ausführte, daß er seine Brechungsexponenten aber an Material der hier neubeschriebenen rhombisch-stabilen bestimmte. Zur Erklärung dieser Verwechslung weisen Kofler und Hauschild darauf hin, daß Gaudefroy seine n -Werte an sublimiertem Material (vgl. l. c. 5) ausführte und daß bei Sublimation jede der drei Modifikationen stets die rhombisch-stabile Modifikation liefert. Es wäre ebenfalls denkbar, daß die rhombisch-metastabile Modifikation sich während der Untersuchung, von Gaudefroy unbemerkt, in die rhombisch-stabile umgewandelt hat.

Es sei ferner darauf hingewiesen, daß auch die Achsenwinkelangabe Gaudefroys widerspruchsvoll ist, denn einmal weicht der Wert des berechneten von dem gemessenen (und nach Formel: $\sin V = \frac{\sin E}{\beta}$ berechneten)

Achsenwinkel sehr stark ab, zum andern paßt keiner von beiden auch nur leidlich zu dem von Kofler und Hauschild gemessenen, so daß letztere Autoren (l. c. 5) die Vermutung aussprechen, daß die Gaudefroysche Achsenwinkelmessung möglicherweise an der monoklinen Modifikation ausgeführt worden ist.

Wenngleich zwar nicht unbedingt feststeht, daß Kofler und Hauschild bei ihren Lichtbrechungsbestimmungen die Gaudefroysche Kristallart in Händen hatten, so scheint es mir nach allem doch nicht notwendig zu sein, die aufgezeigten Widersprüche in der Gaudefroyschen Arbeit mit einer neuen, also vierten Modifikation in Beziehung zu bringen.

Kofler und Hauschild wiesen nach, daß alle drei Kristallarten durch Impfung auseinander hervorgehen können und daß die Gaudefroysche und die monokline spontan in die hier beschriebene rhombische überzugehen vermögen. Sie folgern hieraus, daß alle 3 Kristallarten polymorph¹⁾ sind

1) Wie der Isomorphiebegriff (11 und 19) wird auch der Polymorphiebegriff bei organischen Verbindungen erst mit dem Fortschreiten unserer Erkenntnisse auf diesem Gebiet genauer formuliert werden können. Im vorliegenden Zusammenhang dürfte sinngemäß die Wittigsche (12) »Polymorphie im engeren Sinne« gemeint sein (d. i. die physikalische Polymerie von Schaum 13 und Groth 14), d. h. verschiedenartige Anordnung chemisch völlig identischer Bausteine im gegebenen Elementarraum. Bausteine von verschiedenem Polymerisationsgrad (chemische Polymerie von Schaum und Groth) sind als chemisch verschiedenartige Individuen anzusehen. Weniger eindeutig liegen die Dinge jedoch bei den zahlreichen mehr oder minder lockeren Assoziationen, wie z. B. beim Hertelschen Farbendimorphismus (15), bei dem in beiden Formen zwar die gleiche Zahl von Molekülen assoziiert sind aber auf verschiedene Art. Die Zuordnung zu Poly-

und das letztere die stabile Modifikation darstellt. Dieser Schluß ist nahe-
liegend und vielfach gezogen worden; er ist m. E. aber prinzipiell anfechtbar
und überdies im vorliegenden Fall nicht unbedenklich, wie Untersuchungen
von Butenandt und Störmer (16 u. l. c. 7) über die α - β -Isomerie des
Follikelhormons zeigen. Beide Isomere sind nach letzteren Verfassern an-
scheinend ineinander überführbar und bilden Mischkristalle. Sie werden als
diastereoisomere Formen, entsprechend der cis-trans-Isomerie der α -Dekalone
Hückels (17, 18) gedeutet. Wie geringfügig der Isomerieeffekt sein kann,
zeigen etwa die Schmelzpunkte als erstes Maß für die Kohäsionskräfte (19),
nämlich 254°, 256° und 259° für die hier beschriebenen Kristallarten und
257° für das β -Follikelhormon. Da die Überführung einer Kristallform in
die andere über den Schmelz- oder einen andern isotropen Zustand stets
die Möglichkeit einer unbemerkten geringfügigen Umlagerung einschließt,
ist durch solche Versuche ein eindeutiger Beweis für Polymorphie oder
Isomerie nicht zu erbringen. Hierbei ist es prinzipiell auch gleichgültig,
ob mit oder ohne Impfung gearbeitet wurde, denn Einflüsse, die das Kristall-
gebäude umzubilden vermögen, bieten auch stets die Voraussetzung für eine
Umbildung des Moleküls selber.

Da die Unterscheidung von Polymorphie und Isomerie für den Chemiker
von erheblicher Bedeutung ist und die ideale Lösung, nämlich die direkte,
etwa röntgenographische, Lokalisierung des einzelnen H -Atoms im Avogad-
roschen Molekül, einfache Fälle ausgenommen, für die nächste Zeit der
Verwirklichung kaum wesentlich näherkommen dürfte, ist hier versucht
worden, auf anderen Wegen dennoch zu positiven Aussagen zu gelangen.
Zu dem Zweck wurde die Tabelle auf Seite 540 zusammengestellt.

Die Tabelle lehrt, daß Dichte und mittlerer Brechungsexponent der
3 Follikelhormonformen von rechts nach links, Schmelzpunkt, Zellenvolumen
und Mol-Refraktion hingegen von links nach rechts leicht ansteigen. Im
übrigen sind die Unterschiede äußerst gering. Die rhombisch-stabile Modi-
fikation hat hiernach also den höchsten Schmelzpunkt, das größte Zellen-
volumen, die geringste Dichte und den kleinsten mittleren Brechungsexpo-
nenten. Da diese Form sich bei höheren Temperaturen aus den zwei anderen
bildet, so wären letztere Beziehungen vom Standpunkt der Polymorphie
durchaus verständlich.

Die Parallelität von Dichte und n_m (es dürfte außer Zweifel sein, daß
die Dichte der monoklinen Form zwischen beiden anderen liegt) entspricht
den Ergebnissen Heydrichs (20)¹⁾ für kristallisierte isomere, organische,
Verbindungen sowie den Ergebnissen Landolts (21) für isomere, organische,
Flüssigkeiten.

morphie oder Polymerie hängt bei letzterem Beispiel davon ab, ob man das Assoziat
oder seine Komponenten als Baustein ansieht. (Es sei bemerkt, daß solche Asso-
ziationen nicht etwa nur als gittergeometrische Angelegenheit anzusehen sind,
sondern daß sie energetisch bedingt sind, d. h. bei obigem Beispiel liegen streng
genommen verschiedenartige Bausteine vor.)

1) Seine weiteren Feststellungen, daß metamere Substanzen geringfügige,
polymere aber kräftige Unterschiede der Mol-Refraktion aufweisen, bedürfen wohl
noch weiterer Bestätigung.

Eigenschaft	α -Follikelhormon			Follikel- hormon- hydrat
	rhomb. metastab. ¹⁾	mon. metastab.	rhomb. stabil	
Zellvolumen	1427 Å ³	²⁾ 1424 Å ³	²⁾ 1455 Å ³	⁴⁾ 1488 Å ³
Dichte (röntg.)	1,24	1,24	1,22	1,27
Dichte 21° C (Schwebemeth.)	1,236 ± 0,005	—	1,228 ± 0,005	—
Mole i. d. Z.	4	4	4	4
F in C°	254°	256°	259°	—
Opt. Char.	neg.	neg.	neg.	neg.
⁵⁾ $\sqrt[3]{\alpha_D \cdot \beta_D \cdot \gamma_D}$	1,623	1,616	1,608	1,619
Mol-Refr.	76,3	76,4	76,77	79,55

Die äußerst geringen Schmelzpunktdifferenzen, die gleiche Bruttoformel und die gleiche Masse in der Zelle lassen gemäß den heutigen Erkenntnissen über das Kohäsionsverhalten organischer Kristallgitter (22 sowie l. c. 19) für vorliegendes Formeltripel den Schluß zu, daß in allen drei Fällen die gleiche Molgröße anzunehmen ist, daß die drei Formen sich also lediglich durch verschiedene geometrische Anordnung derselben (wenn Polymorphie vorliegt) oder leicht isomerer (wenn Isomerie vorliegt) chemischer Moleküle unterscheiden.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben Butenandt und Westphal (23) die von ihnen aufgestellte Strukturformel des α -Follikelhormons auf refraktometrischem Wege sicherstellen können. Hierbei konnten sie aus methodischen Gründen das Follikelhormon nicht selber vermessen, sondern mußten von verwandten Substanzen auf letzteres zurückschließen. Die hier

1) Das β -Keto-hydroxyoestrin Bernal's l. c. 10 scheint mit der Gaudefroy'schen Modifikation ident zu sein. Jedenfalls stimmen Zellendimensionen, System und optische wie geometrische Orientierung hiermit durchaus überein. Abweichend wird der optische Charakter jedoch als positiv angegeben! Es ist darauf zu achten, daß die Unterscheidung von α - β bei Bernal und Butenandt durchaus verschiedene Bedeutung haben! Die Röntgenperioden werden gegenüber Gaudefroy durchwegs um 1 Einheit der ersten Dezimale zu klein angegeben ganz analog, wie die Röntgenperioden der monoklinen Follikulinmodifikation gegenüber meinen Werten (vgl. Tab.-Anmerkungen).

2) Zur Berechnung wurde das arithmetische Mittel aus Bernal's und meinen Werten benutzt. Wie die n -Werte zeigen, sind die so erhaltenen Elementarperioden jedoch etwas zu klein.

3) Bei der Berechnung wurden folgende korrigierten Werte benutzt: $a = 12,0 \text{ Å}$; $b = 16,2 \text{ Å}$; $c = 7,45 \text{ Å}$.

4) Wie bei der mon-metastabilen Modifikation wurden auch hier Mittelwerte benutzt, die zwischen meinen und Bernal's liegen, und zwar: 22,85; 7,55; 9,15; $\gamma = 70\frac{1}{2}^\circ$. $\alpha = 1,533$; $\beta = 1,642$; $\gamma = 1,686$.

5) Über die Berechtigung dieser Mittelwertbildung vgl. E. Widmer, Z. Krist. 60 (1924), 240.

neu gebrachten Daten gestatten nun die Sicherung der Butenandtschen Formel am Hormon selber, wie im folgenden gezeigt werden soll:

Mol-Refraktion für Modifikation:	rhom.-stabil	= 76,8	} (D-Licht)
" " "	mon.-metastab.	= 76,4	
" " "	rhom.-metastab.	= 76,3	
	Mittel	= 76,5	

Mit Hilfe der Atom-Äquivalente (Eisenlohr 24) berechnet sich eine Substanz von der Formel $C_{18}H_{22}O_2$ mit 1 OH-Gruppe, 1 CO-Gruppe und drei Doppelbindungen zu: 76,6 (D-Licht).

Eine weitere Doppelbindung würde die berechnete Mol-Refraktion bereits auf 78,33 vergrößern! Es liegen mithin nur 3 Doppelbindungen im Molekül vor!

Für das Follikelhormonhydrat von der Formel $C_{18}H_{24}O_3$ mit ebenfalls drei Doppelbindungen sowie drei OH-Gruppen (keine CO-Gruppe mehr) errechnet sich die Mol-Refraktion zu: 79,7 (D-Licht), während 79,55 gefunden wurde (vgl. Tab. S. 540). Eine zusätzliche Doppelbindung würde hier zu einem Werte von 81,28 führen!

Vorstehende Berechnungen zeigen also, daß die an organischen Flüssigkeiten abgeleiteten Refraktionsäquivalente für C, H und O ihre Gültigkeit auch für den kristallisierten Aggregatzustand¹⁾ in hohem Maße behalten, so daß es möglich wurde, aus der Mol-Refraktion im kristallisierten Zustand Aussagen zu machen über die Strukturformel des chemischen Moleküls im festen und damit, gemäß dem Willstätter-Reisschen Satz (25, 26), auch für den flüssigen Zustand. Dieser Sachverhalt nimmt nicht Wunder, wenn man berücksichtigt, daß bei Molekülglittern der vorliegenden Art die zwischenmolekularen Kräfte (l. c. 22 und l. c. 19) im flüssigen und kristallisierten Aggregatzustand nur quantitativ, und zwar durchgehendst nur geringfügig verschieden sind. Man darf wohl erwarten, daß das übereinstimmende refraktometrische Verhalten organischer Verbindungen bei verschiedenen Aggregatzuständen im allgemeinen um so besser sein wird, je schwächer die zwischenmolekularen Kräfte der Verbindung sind, also je geringer etwa Härte und Schmelzpunkt als erste Gradmesser (l. c. 19) sind. Insbesondere polymorphe Modifikationen und geringfügig isomere (vornehmlich stellungs-

1) Trotz der offensichtlichen Brauchbarkeit dieses Verfahrens für die vorliegenden Fälle wird man ihm natürlich erst dann Gewicht und praktische Bedeutung zuerkennen können, wenn der Nachweis für einen größeren Geltungsbereich erbracht ist. Eine Durchsicht des wenigen vorhandenen, sowie von neu erbrachtem Material hat nun gezeigt, daß in zahlreichen und verschiedenartigsten Fällen (Bernsteinsäure, Rohrzucker, Anthrazen, Benzalanilin u. v. a.) eine recht gute Übereinstimmung der nach Roth-Eisenlohr l. c. berechneten mit den experimentell gewonnenen Mol-Refraktionen vorhanden ist. Das gilt insbesondere für kristallisierte organische Verbindungen, die lediglich aus HCO bestehen und OH- bzw. CO-Gruppen enthalten. Systematische Reihenuntersuchungen sind in Angriff genommen worden. (Näheres folgt in Kürze in den Ber. d. d. chem. Ges.)

isomere) Verbindungen lassen also extrem geringe Unterschiede erwarten. Polymorphie und geringfügige Stellungsisomorphie lassen sich daher auch auf diesem Wege im allgemeinen wohl nicht unterscheiden. Die Frage nach der Polymorphie aller drei Formen des α -Follikelhormons bleibt somit weiter offen¹⁾.

Zusammenfassung.

1. Die rhombisch-stabile und die monoklin-metastabile Form des α -Follikelhormons wurden erstmalig goniometrisch vermessen, die optischen Daten beider Kristallarten festgelegt, die Zellendimensionen der rhombisch-stabilen Form nach der Drehkristallmethode und die Dichten der rhombisch-stabilen und der rhombisch-metastabilen Form nach der Schwebemethode bestimmt.

2. Mit Hilfe obiger Daten wurde die Mol-Refraktion aller drei Formen des α -Follikelhormons berechnet und gezeigt, daß die an flüssigen organischen Substanzen bestimmten Atomäquivalente (nach Eisenlohr) für kristallisierte Verbindungen der vorliegenden Art in hohem Maße ihre Gültigkeit behalten.

3. Auf Grund obiger refraktometrischer Ergebnisse konnte die Bute-
nandtsche Formel für das α -Follikelhormon und das Follikelhormon-Hydrat an beiden Substanzen selber als richtig nachgewiesen werden.

4. Es konnte gezeigt werden, daß alle drei Formen des α -Follikelhormons im Kristallzustand und damit ziemlich sicher auch im flüssigen Zustand dieselbe Molekulargröße besitzen. Es ließ sich aber nicht mit Sicherheit entscheiden, ob diese drei Formen sämtlich polymorph sind oder ob nicht doch teilweise geringfügige Stellungsisomerie vorliegt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. K. Spangenberg, schulde ich herzlichen Dank für die Zurverfügungstellung der Institutsmittel, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Beschaffung röntgenographischer Spezialapparate.

Literatur.

1. Kurze Angabe der Ergebnisse bei: K. H. Slotta, H. Ruschig und E. Fels, Reindarstellung der Hormone aus dem Corpus luteum (mit kristallographischen Untersuchungen von A. Neuhaus). Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 1270 (ausführliche Veröffentlichung erfolgt in Kürze in einer mineralogischen Zeitschrift).
2. Slawson, Ch. B., J. biol. Chem. **7** (1930) 373.
3. Girard, A., G. Sandulesco, A. Fridenson, C. Gaudefroy und J. Rutgers, C. R. Acad. Sci. Paris **194** I (1932) 1020; dgl. C. R. **194** II, 2479 u. **195** (1932) 523.

1) Ähnlich komplexe Gemische nahe verwandter Substanzen liegen bei den Hormonen aus dem Corpus luteum vor, von denen bisher bereits vier, und zwar je zwei besonders eng verwandte Kristallarten kristallographisch und optisch untersucht worden sind. Verf. ist seit 1½ Jahren mit dieser ganzen Gruppe beschäftigt (vgl. dazu Lit. 1).

4. Kofler, A., und A. Hauschild, Über die Kristallformen und Schmelzpunkte des α -Follikelhormons. Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **224** (1934) 150, vorläufige Veröffentlichung.
5. Kofler, A., und A. Hauschild, Über die Polymerie des α -Follikelhormons. Z. Mikrochem. (N. F.) **9** (1934) 55.
6. Butenandt, A., J. Störmer und U. Westphal, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **208** (1932) 149.
7. Butenandt, A., Zur Biologie und Chemie der Sexualhormone. Naturwiss. **21** (1933) 49.
8. Butenandt, A., und U. Westphal, Beiträge zur Konstitutionsermittlung des α -Follikelhormons, II. Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **223** (1934) 147.
9. Bernal, J. D., Chemistry and Industry **51**, 259 und **51**, 464 und **51** (1932) 954.
10. Bernal, J. D., Chemistry and Industry **52**, 269 und **52** (1933) 287.
11. Grimm, H. G., M. Günther und H. Tittus, Zur Kenntnis der isomorphen Vertretbarkeit nicht polar gebundener Atome und Atomgruppen. Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 169.
12. Wittig, G., Stereochemie. Leipzig 1930.
13. Schaum, K., Die Arten der Isomerie, Habilitationsschrift Marburg 1897.
14. Groth, P. v., Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie. München und Berlin 1921.
15. Hertel, E., und K. Schneider, Röntgenographische Untersuchungen über den Farbendimorphismus bei Stilbenderivaten. Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 436.
16. Butenandt, A., und J. Störmer, Über isomere Follikelhormone. Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **208** (1932) 129.
17. Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, S. 254. Leipzig 1931.
18. Hückel, W., Liebigs Ann. Chem. **451** (1927) 109.
19. Neuhaus, A., Die Kristallbauprinzipien der organischen Verbindungen. Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur 1933 nat. Sekt. S. 71.
20. Heydrich, K., Über die Beziehungen zwischen Dichte und optischen Brechungsvermögen bei festen kristallisierten isomeren organischen Verbindungen. Z. Kristallogr. **48** (1911) 243.
21. Landolt, Pogg. Ann. **123** (1864) 603.
22. Meyer, K. H., und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe. Leipzig 1930.
23. Butenandt, A., und U. Westphal, Beiträge zur Konstitutionsermittlung des Follikelhormons. Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **223** (1934) 147.
24. Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch. Leipzig 1911 (s. auch Landolt-Börnstein H. W. II S. 985).
25. Willstätter, R., Z. angew. Ch. **32** (1919) 331.
26. Reis, A., Z. Elektrochem. **26** (1920) 412 und 529.

Mineralogisches Institut der Universität und Technischen Hochschule,
Breslau.

Eingegangen den 12. Juli 1934.

The Crystal Structure of Sulphohalite.

By Adolf Pabst in Berkeley.

(With 1 Figure.)

The structure of sulphohalite, $2Na_2SO_4 \cdot NaCl \cdot NaF$, has been determined from a powder pattern. The structure is cubic face-centered and there are four formula units in the unit cell, $a_0 = 10.08 \pm 0.04 \text{ \AA}$. From a consideration of atomic radii positions can be assigned to all atoms which give good agreement of observed and calculated intensities.

Through the courtesy of Dr. A. A. Fitch the writer obtained crystals of sulphohalite from Searles Lake, California. The crystals are pale yellow, clear, octahedrons, from 2 to 10 mm. in diameter. They occur about 65 feet below the surface.

Thanks to the kindness of Mr. W. H. Dore of the Division of Plant Nutrition, University of California, the writer was able to obtain a powder diffraction pattern of sulphohalite. Molybdenum radiation was used with zirconium oxide filter. The cassette used was of the standard type furnished by the General Electric Company. It was calibrated from a pattern of calcite and found to have a radius of exactly 8 inches.

Table I gives the measurements of the powder pattern. From the average value of $\sin^2 \theta / h^2 + k^2 + l^2$, 0.001248, the length of the edge of the unit cube is calculated to be $10.08 \pm 0.04 \text{ \AA}$. The proper formula for sulphohalite, $2Na_2SO_4 \cdot NaCl \cdot NaF$, was established by Penfield¹. He also gave the density as 2.500. From these data it can be shown that there are four (4.038 calc.) formula units of sulphohalite in the unit cube.

Table I. Powder pattern of sulphohalite.

2θ	$\frac{\sin^2 \theta}{= (h^2 + k^2 + l^2)q}$	hkl	2θ	$\frac{\sin^2 \theta}{= (h^2 + k^2 + l^2)q}$	hkl
6.98°	3×0.001237	111	27.13	44×0.001251	2(311)
7.99	4×0.001215	2(100)	28.32	48×0.001247	4(111)
11.47	8×0.001247	2(110)	29.24	51×0.001249	711, 551
13.42	11×0.001241	311	30.67	56×0.001248	2(321)
14.07	12×0.001250	2(111)	31.46	59×0.001246	731, 553
16.24	16×0.001247	4(100)	32.85	64×0.001249	8(100)
18.17	20×0.001247	2(210)	34.85	72×0.001246	4(211), 6(110)
19.94	24×0.001248	2(211)	35.87	76×0.001247	2(331)
21.18	27×0.001251	3(111), 511	36.85	80×0.001249	4(210)
23.06	32×0.001248	4(110)	40.49	96×0.001247	4(211)
24.53	36×0.001252	6(100), 2(221)	42.21	104×0.001246	2(510)
25.91	40×0.001254	2(310)			

¹ Penfield, S. L., On the Chemical Composition of Sulphohalite. Am. J. Sci. (4) 9 (1900) 425.

From the indices assigned to the lines in table I it is clear that the lattice is face-centered. The occurrence of the lines 2(100), 2(210), 311 and 711 or 551 excludes all space groups based on a face-centered lattice except the groups O_h^h , O^3 , T_h^3 , T_d^3 and T^2 . The first three of these offer the following positions¹⁾:

4b. 000;	24c. $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$;	24a. $u00$;	32a. uuu ;
4c. $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$;	$\bar{u}00$;	$\bar{u}u\bar{u}$;
8e. $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$;	$0u0$;	$\bar{u}\bar{u}u$;
$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;	$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$;	$0\bar{u}0$;	$u\bar{u}\bar{u}$;
	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;	$00u$;	$\bar{u}uu$;
	$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;	$00\bar{u}$;	$u\bar{u}\bar{u}$;
			$uu\bar{u}$;
			$\bar{u}\bar{u}u$.

To each position stated must be added three more positions obtained by the translations $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ and $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

It is necessary to place in the unit cube 24 *Na*, 8 *S*, 32 *O*, 4 *Cl* and 4 *F*. Whether *F* or *Cl* is put at 000 merely amounts to a choice of origin. Putting *F* at 4b, *Cl* goes into 4c. Then there is only one position possible for *S*, namely 8e and only one for *O*, namely 32a. There are now two possibilities for *Na*, either 24c or 24a. Putting *Na* in 24c and assuming the distance *S*—*O* to be 1.50 Å (it cannot be much less, the smallest reported value being 1.49 Å) it may be calculated that the distance *Na*—*O* would be 2.05 Å. From ionic radii²⁾ this distance cannot be much less than 2.35 Å. The discrepancy is considered to rule out this arrangement.

The other possibility in these groups is putting *Na* in 24a. If this is done a parameter may be found that is in harmony both with ionic radii and the intensity of diffraction lines, as will be shown in detail.

The groups T_h^3 and T^2 lead to several other arrangements involving more than two parameters. In view of the satisfactory agreement with data shown by the structure based on O_h^h , O^3 and T_h^3 , no further discussion of these is given here.

The arrangement found compatible with diffraction data and ionic radii is:

4 <i>F</i> in (4b)	000;
4 <i>Cl</i> in (4c)	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;
8 <i>S</i> in (8e)	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$;
24 <i>Na</i> in (24a)	$u00$; $\bar{u}00$; $0u0$; $0\bar{u}0$; $00u$; $00\bar{u}$;
32 <i>O</i> in (32a)	uuu ; $\bar{u}u\bar{u}$; $\bar{u}\bar{u}u$; $u\bar{u}\bar{u}$; $\bar{u}uu$; $u\bar{u}u$; $uu\bar{u}$; $\bar{u}\bar{u}\bar{u}$.

It is found that the distance *F*—*Cl*, 5.04 Å, which in this arrangement is the sum of the distances *F*—*Na* and *Na*—*Cl*, is very close to the sum of these distances, 5.10 Å, found in Zachariasen's tables. This suggests a suitable parameter for *Na*. The positions (32a) lie on the three-fold axes and are situated either between (8e) and (4b) or between (8e) and (4c).

1) Wyckoff, R. W. G., The analytical expression etc., 1930.

2) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. 80 (1931) 137.

That is, the oxygens must lie either between *S* and *Cl* or between *S* and *F*. A consideration of the radii shows that there is no room for them between *S* and *Cl*, whereas they just fit in the space between *S* and *F*. A parameter for oxygen may now be chosen from a knowledge of other sulfate structures.

A preliminary trial with the parameters 0.23 for sodium and 0.16 for oxygen showed a fair agreement of observed and calculated intensities. Other trials showed that the proper parameters must be very close to these values.

Table II. Comparison of estimated and calculated intensities.

<i>hkl</i>	estimated intensity	$I_{hkl}/10^6$	<i>hkl</i>	estimated intensity	$I_{hkl}/10^6$
111	w.	4.5	2(310)	v. w.	1.0
2(100)	v. w.	1.0	533	—	0.03
2(110)	v. s.	26.2	2(311)	w.	4.0
311	m.	11.3	4(111)	m.	5.8
2(111)	v. s.	23.7	711, 551	v. w.	2.2
4(100)	s.	16.0	2(320)	—	0.03
331	—	0.2	2(321)	m.	6.7
2(210)	m.	7.7	731, 553	m.	5.7
2(211)	w.	2.1	8(100)	v. w.	2.1
511, 3(111)	s.	15.3	2(411), 6(110)	m.	7.9
4(110)	v. s.	30.0	751, 5(111)	—	0.3
531	—	0.1	2(331)	w.	3.9
6(100, 2(221)	w.	4.0	4(210)	m.	7.6

v. s., very strong; s., strong; m., medium; w., weak; v. w., very weak.

Table II gives the estimated and calculated intensities for all lines having $h^2 + k^2 + l^2 \leq 80$ that may occur in the pattern of a cubic crystal having a face-centered lattice. The intensities were calculated according to the formula,

$$I_{hkl} = j \cdot F^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta},$$

using the *f*-curves of James and Brindley¹.

The parameters used in this calculation are:

sodium $u = 0.226$,

oxygen $u = 0.164$.

The agreement of observed and calculated intensities is such that these values are accepted as the best obtainable by the methods employed.

The structure leads to the following interionic distances:

<i>Na—Cl</i>	2.76 Å	<i>Cl—S</i>	4.36 Å
<i>Na—F</i>	2.28	<i>S—O</i>	1.50
<i>Na—O</i>	2.42	<i>O—F</i>	2.86.

These values are in harmony with radii given by Zachariasen².

1) Z. Kristallogr. 78 (1931) 470.

2) Z. Kristallogr. 80 (1931) 146, Table V.

To describe the structure it is only necessary to consider $\frac{1}{8}$ of the unit cube which is bounded by the principal symmetry planes, as shown in fig. 1. *F* and *Cl* ions are located at alternate corners of this small cube. Along each edge is one *Na* ion, slightly off center towards the adjoining *F* ion. At the center of the small cube is a tetrahedral *SO*₄ group so oriented that the corners of the tetrahedron point towards the *F* ions.

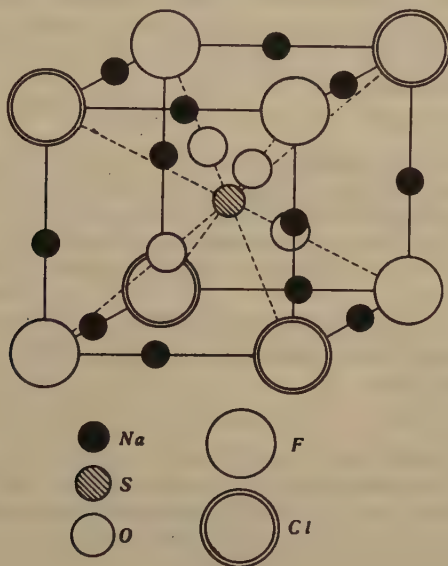


Fig. 1.

There has been some speculation as to whether sulphohalite is a distinct compound or a member of a mix-crystal series. The results here obtained provide strong support for the former view.

The writer is greatly indebted to Professor Linus Pauling for helpful discussion and suggestions.

University of California, Berkeley July, 1934.

Received July 18th, 1934.

The Space Group of Resorcinol $C_6H_6O_2$.

By J. Monteath Robertson in London.

Resorcinol was examined in the early days of X-ray crystallography by means of the ionisation spectrometer, and from these measurements the space group has been assigned, in the "Strukturbericht" of Ewald and Hermann (1934) as C_{2v}^{10} (P_{nn}) in the orthorhombic pyramidal class, the halvings being reported as $(0kl)$ when $(k+l)$ is odd, and $(h0l)$ when $(h+l)$ is odd. The cell dimensions were given as

$$a^* = 9.56, \quad b^* = 10.25, \quad c^* = 5.64 \text{ \AA}.$$

This crystal has now been examined in detail by the photographic method, and it is found that the figures for the halvings and the cell dimensions must be modified. The crystals used in this work were grown from benzene solution, and developed as small prisms elongated along the c axis. The X-ray work was carried out by means of rotation, oscillation and moving film photographs, with copper radiation.

We take this opportunity to rename the a and b axes, in order to secure uniformity of description in comparison with other structures. The revised figures are then as follows

$$a = 10.53 \pm .03 \quad b = 9.53 \pm .03 \quad c = 5.66 \pm .02 \text{ \AA}.$$

The $(h0l)$ reflections are halved when h is odd, and the $(0kl)$ reflections when $(k+l)$ is odd. The space group is thus C_{2v}^9 (P_{na}) in the pyramidal class of the orthorhombic system, and the four molecules of $C_6H_6O_2$ in the unit cell display no symmetry of their own. The polarity of the crystal is easily demonstrated by its strong pyro-electric and piezo-electric effects.

The strongest reflections in the zones about the three crystal axes are given by the (220), (240), (120), (044), and (002) planes, while the (020) and particularly the (440) are very weak. Amongst the small spacing planes the (802), (803) and (405) are prominent. Some absolute determinations show that none of the structure factors for the large spacing planes are near the possible maxima which would apply if all the atoms were in phase. Further, the refractive indices (recorded in detail by Groth, "Chem. Kristallogr.", vol. 4, p. 86) show very little variation among themselves.

These results show that there is no possibility of any simple parallel arrangement of the molecules, but that their planes are probably inclined at angles approaching 45° to the symmetry planes of the crystal.

A quantitative X-ray investigation of the intensities of the reflections is now being undertaken, by which it is hoped to elucidate the structure in some detail.

Davy Faraday Laboratory, Royal Institution, London, W. 1.

Received July 30th, 1934.

Kristallographische Untersuchungen an *N*-Äthern von Oxyketoxymen.

Von Lianghan Choü in Mukden (z. Z. Tübingen).

(Mit 3 Textfiguren.)

I. Kristalle des *N*-Methyläthers des Methyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketoxims.

Klasse: Rhombisch holoedrisch.

Formen: a {100}, p {110}, s {111} gelegentlich c {001}.

Habitus: Fig. 1 (1), Taflig nach (100). Fig. 1 (2) Formen {110} und {111} stark, {100} und {001} schwach entwickelt, so daß der Kristall ein pyramidales Aussehen annimmt. Nur an solchen Kristallen wurde die Basisfläche beobachtet.

Spaltbarkeit: Sehr gut nach (001), gut nach (010), schlecht nach (100).

Optisches Verhalten: Spaltstücke nach (001), Spaltstücke nach (010) sowie nach (100) taflig gebildete Kristalle löschen zwischen gekreuzten Nikols gerade aus.

Ein Spaltstück nach (001) gibt das typische Achsenbild eines zweiachsigen Kristalls mit großem Achsenwinkel. Die optische Achsenebene liegt parallel (010). Mit Hilfe eines Quarzkeils läßt sich der negative Charakter der auf (001) senkrecht stehenden spitzen Mittellinie feststellen.

In Tafeln nach (100) ist der Austritt der stumpfen Mittellinie erkennbar.

Laue-Diagramme mit Primärstrahl senkrecht zur Fläche (100) zeigen zwei ungleichwertige Symmetrieebenen.

Winkelmessung:

	Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet
100 : 110	41° 51'*	—	111 : 111	69° 59'	69° 46'
110 : 110	96 31	96° 18'	110 : 111	40 15 *	—
100 : 111	55 6	55 7	111 : 111	99 33	99 30

Achsenverhältnis, berechnet aus den mit * bezeichneten Winkeln:

$$a : b : c = 0,8957 : 1 : 0,7881.$$

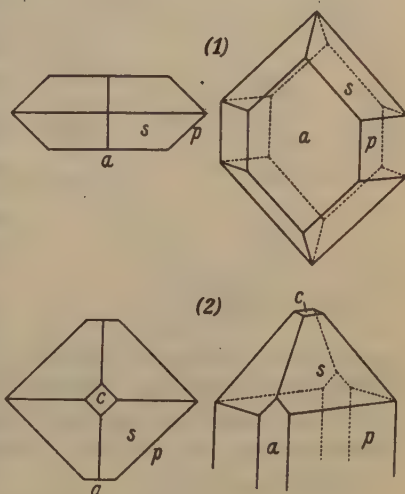


Fig. 1.

II. Kristalle des *N*-Methyläthers des *o*-Oxyacetophenonoxims.

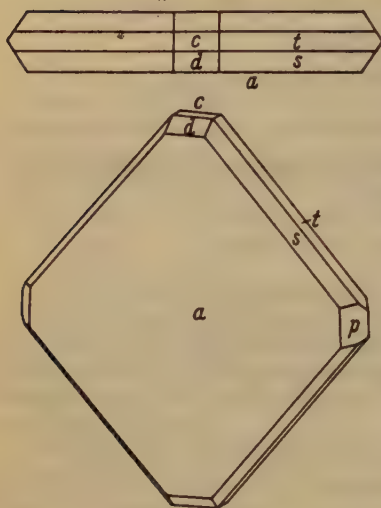


Fig. 2.

Klasse: Rhombisch holoedrisch.

Formen: $a\{100\}$, $p\{110\}$, $s\{111\}$, $c\{001\}$, $d\{101\}$, $t\{011\}$ gelegentlich $\{201\}$.

Habitus: Fig. 2. Aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert die Substanz meistens in sehr dünnen Tafeln nach (100). Gelegentlich bekommt man auch zentimeterlange rhombische Säulen, diese sind aber so schlecht ausgebildet, daß sie für kristallographische Untersuchungen unbrauchbar sind.

Spaltbarkeit: Wenn eine Tafel unter dem Mikroskop mit einer Nadel gedrückt wird, so sieht man feine helle Linien in der Tafel wandern. Dies ist ein Beweis dafür, daß der Kristall eine gute Spaltbarkeit nach (100) besitzt.

Optisches Verhalten: Auf (100) gerade Auslöschung. Deutlicher Pleochroismus: Schwingung des Lichtes ||

c Achse, rot; Schwingung || b Achse (b), hellrosa. Auf (100) tritt die stumpfe Mittellinie senkrecht aus. Optische Achsenebene || (010), daher $b = b$.

Laue-Diagramme auf (100) zeigen zwei ungleichwertige Symmetrieebenen.

Winkelmessung:

	Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet
100 : 110	ca. 58°	57° 48'	100 : 111	67° 12'	67° 21'
110 : 110	64 2'	64 24	111 : 111	22 37	Mittel —
100 : 101	61 7	60 42	011 : 111	22 41	22° 39'*
101 : 001	28 49	29 8	011 : 011	83 45	Mittel —
101 : 201 ¹⁾	19 12	19 19		82 49	82° 2' ± 13°*

Achsenverhältnis, aus den mit * bezeichneten Winkeln berechnet:
 $a : b : c = 1,5885 : 1 : 0,8852$.

III. Pikrat des *N*-Äthers des Methyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketoxims.

Klasse: Monoklin holoedrisch.

Formen: $a\{100\}$, $p\{110\}$, $c\{001\}$, $d\{101\}$ und $e\{101\}$. Die meisten Kristalle zeigen nur $\{100\}$, $\{110\}$ und die Basisflächen. Bei kleineren Kristallen sind auch die Flächen $\{101\}$ zu beobachten. In wenigen Fällen tritt die Form $\{101\}$ auf mit ganz schmalen fast linienförmigen Flächen.

1) Sehr klein. Die Gegenfläche fehlt!

Habitus: Dicktaflig nach (100) [Abb. 3 (1)] oder [Fig. 3 (2)] taflig nach (001).

Spaltbarkeit: Nach (110) ziemlich gut, nach (010) schlecht.

Optisches Verhalten: Auf (100) und (001) gerade Auslöschung, auf einem Spaltstück nach (110) schiefe Auslöschung, die Schiefe kann man jedoch nicht messen, da ein Spaltstück mit natürlicher Begrenzung nicht zu erhalten ist. Ganz schwacher Pleochroismus.

Auf einem Spaltstück nach (010) wird der Austritt der stumpfen Mittellinie beobachtet. Die spitze Mittellinie kann man weder auf (100) noch auf (001) erkennen. Es ist anzunehmen, daß die optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene steht und daß sie den Winkel β ungefähr halbiert.

Laue-Diagramme auf (100) zeigen eine Symmetrieebene.

Winkelmessung:

	Beobachtet	Berechnet		Beobachtet	Berechnet
100 : 110	55° 29'*	—	001 : 101	ca. 65°	64° 54'
110 : 110	69 1	69° 2'	101 : 100	39 58'*	—
110 : 100	55 34	55 29	101 : 001	45 6	45 2
100 : 001	75 8 *	—	100 : 101	30 11	30 6

Kristallographische Konstanten, berechnet aus den mit * bezeichneten Winkeln:

$$a : b : c = 1,5042 : 1 : 2,1219. \beta = 104^\circ 52'.$$

Mineralogisches Institut Tübingen, im Januar 1934.

Eingegangen am 14. August 1934.

Chemische Zusammensetzung einiger ungarischer Cerussite.

Von Gabriel Vavrinecz in Kaposvár (Ungarn).

„Wohl bei wenigen Mineralien macht sich so sehr der Mangel an gut ausgeführten Analysen geltend, wie beim Cerussit“, behauptet Doelter¹⁾ in seinem bekannten Handbuche, nachdem er insgesamt nur 13 Analysen aus der Literatur anführen konnte. Von den ungarischen Cerussiten lag bisher überhaupt keine Analyse vor; deshalb folgte ich gerne und freudig der Anregung des Herrn L. Tokody, als er mir das Material seiner kristallographischen Untersuchungen über die ungarischen Cerussite zur chemischen Untersuchung zur Verfügung stellte. Das Material stammt aus der Mineraliensammlung des Ungarischen National-Museums, und ich spreche auch

1) Doelter, Handbuch der Mineralchemie 1, 511.

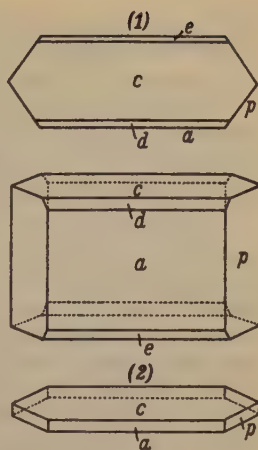


Fig. 3.

hier meinen verbindlichsten Dank den Herren Direktoren K. Zimányi und V. Zsivny, sowie dem Herrn Privatdozent L. Tokody für die gütigste Überlassung des Materials aus.

Die kristallographische Monographie von Tokody¹⁾ umfaßt morphologische Daten von 30 Fundorten. Das verfügbare Material reichte aber nicht immer zu einer quantitativen Analyse aus, so daß nur 15 Muster von 13 Fundorten untersucht werden konnten.

Analysenmethode bei hellen Cerussiten. Im allgemeinen wurde nach der Vorschrift von M. Dittrich²⁾ gearbeitet, jedoch mit einer gewissen Abänderung, welche die Trennung des Bleies von den übrigen Metallen betraf. Wenn man nämlich das Blei als Sulfat abscheidet und die übrigen Sulfate mit wässrigem Alkohol aufnimmt, so bleibt auch Calciumsulfat fast quantitativ zurück. Will man dagegen das Blei durch Ammoniak und Wasserstoffperoxyd abscheiden, dann fällt alles Eisen mit aus. Werden die übrigen Sulfate mit Wasser aufgenommen und das Bleisulfat mit Wasser gewaschen, so gehen merkliche Bleimengen in Lösung; dasselbe geschieht, wenn man zu dem zum Lösen und Waschen verwendeten Wasser nur 20% oder noch weniger Weingeist gibt. Durch diesen Alkoholgehalt wird aber schon das Calcium und sogar auch ein Teil des Eisensulfates mit dem Bleiniederschlag zusammen ausgefällt. Es besteht also keine Aussicht, das Bleisulfat auch durch zweimalige Abscheidung vom Calciumsulfat vollständig befreien zu können.

Deshalb ist die Abscheidung des Bleies mittels Schwefelwasserstoff viel zweckmäßiger. Zu diesem Zwecke wurde die bei 100° getrocknete und zur Bestimmung des Kohlendioxyds schwach geglühte Substanz in verdünnter warmer Salpetersäure gelöst, vom unlöslichen Rückstand abfiltriert, auf dem Wasserbade eingedampft und dann durch zweimaliges Eindampfen mit Salzsäure in Chloride übergeführt. Diese Chloride werden nunmehr in wenig verdünnter, heißer Salzsäure gelöst, stark verdünnt und dann Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten eingeleitet (will die Abscheidung des Bleisulfides nicht beginnen, so gibt man einige Tropfen Ammonazetatlösung hinzu). Der Niederschlag wird auf das Filter gebracht, gewaschen und getrocknet, dann in einer kleinen Quarzschale verascht, mit wenig konzentrierter Salpetersäure oxydiert und, wie üblich, in Sulfat übergeführt. Das nicht ganz trocken abgerauchte Bleisulfat wird nach dem Erkalten durch einige Tropfen kalten Wassers befeuchtet, dann mit wenig heißem Wasser verrührt und schließlich soviel Weingeist hinzugegeben, bis die Flüssigkeit etwa 50% Alkohol enthält. Die weitere Behandlung geschieht genau so, wie es Dittrich vorschreibt. Aus dem Filtrat vom Bleisulfat wird das Kupfer als Cu_2S abgeschieden, die von diesem abfiltrierte Flüssigkeit zu dem Filtrat des ersten Sulfidniederschlages zugesetzt und daraus das Eisen, Calcium, Magnesium und Zink, wie üblich, bestimmt.

Die dunklen Cerussite können als Einschluß Sulfide oder kohlenstoffhaltige Substanzen enthalten (in unseren Fällen waren nur Sulfide

1) Tokody, Z. Kristallogr. **63** (1926) 385—456; Mathem. és természettud. közl. **35** (1926) 167—253.

2) Dittrich bei Doelter, l. c., S. 508—509.

Tabelle I.

	Pojnik	Jaraba	Sel- meo- bánya (dunkel)	Pelsőc- Ardó (gelb)	Booskó	Ó. Radna (grau- schwarz)	Réz- bánya	Tar- kaica (hell)	Tar- kaica (schwarz)	Kis- Muncsel	Nagyág	Rusz- ka- bánya	Szász- ka- bánya (dunkel)	Dog- násca (farblös)	Dog- násca (schwarz)
Proz. Zusammensetzung	PbO	82,22	70,35	75,02	82,69	82,65	67,59	82,67	76,33	71,61	81,64	79,17	74,39	83,21	66,85
	CuO	—	—	—	—	0,04	—	0,32	—	—	—	—	—	—	—
	FeO	0,14	0,42	0,77	0,09	0,15	0,26	0,11	0,19	0,15	0,03	0,17	0,53	0,06	0,07
	ZnO	—	—	0,04	0,08	—	—	—	0,15	Spur	—	—	1,17	—	0,12
	CaO	0,67	0,64	0,68	0,24	0,45	0,34	0,27	0,47	0,06	0,74	0,36	0,71	0,04	0,42
	MgO	0,13	0,33	0,23	0,06	0,06	0,25	0,02	0,21	0,83	0,04	0,05	0,11	—	0,04
	CO ₂	16,52	14,57	15,29	16,57	16,49	14,01	16,27	16,00	15,93	16,90	15,95	16,62	16,40	14,03
	H ₂ O	—	0,47	—	0,03	0,06	0,12	0,18	—	—	—	0,01	0,40	0,04	0,14
	unlöslich	0,72	13,46	8,05	0,21	0,19	16,65	0,20	6,64	9,57	—	3,99	5,42	0,12	18,25
		100,40	100,24	100,08	99,97	100,09	99,22	100,04	99,99	99,15	99,35	99,70	99,35	99,84	99,92
Mol.-Verhältnis	PbO	3684	3152	3361	3705	3703	3028	3704	3420	3208	3658	3547	3333	3728	2995
	CuO	—	—	—	—	5	—	40	—	—	—	—	—	—	—
	FeO	19	58	107	13	21	36	15	26	21	4	23	74	8	10
	ZnO	—	—	5	10	—	—	—	18	—	—	—	144	—	15
	CaO	120	114	121	43	80	61	48	84	200	132	64	127	7	74
	MgO	32	82	57	15	15	62	5	52	207	10	12	27	—	10
	Σ(RO)	3855	3406	3651	3786	3824	3487	3812	3600	3636	3804	3646	3705	3743	3104
Molprozent	CO ₂	3755	3312	3475	3766	3748	3184	3698	3636	3620	3841	3625	3777	3727	3189
	PbCO ₃	95,6	92,6	92,1	97,9	96,8	95,0	97,2	95,0	88,2	96,1	97,3	90,0	99,6	96,5
	CaCO ₃	3,1	3,3	3,3	4,1	2,1	1,9	1,3	2,4	5,5	3,5	1,8	3,4	0,2	2,4
	MgCO ₃	0,8	2,4	1,56	0,4	0,4	2,0	0,1	1,4	5,7	0,3	0,3	0,7	—	0,3
	FeCO ₃	0,5	1,7	2,9	0,3	0,56	1,1	0,4	0,7	0,6	0,1	0,6	2,0	0,2	0,3
	ZnCO ₃	—	—	0,14	0,3	—	—	—	0,5	—	—	—	3,9	—	0,5
	CuCO ₃	—	—	—	—	0,14	—	4,0	—	—	—	—	—	—	—

anwesend). Deshalb können diese Muster nicht in Salpetersäure gelöst und nicht (zur Bestimmung des Kohlendioxyds) geglüht werden.

Das Material wurde in einem Porzellanfiltertiegel abgewogen, zur Bestimmung der Feuchtigkeit bei 95° eine halbe Stunde lang getrocknet, dann mit Alkohol befeuchtet und mit heißer verdünnter (doppeltnormaler) Essigsäure im zugedeckten Tiegel behandelt. Die abgesaugte Säure wurde einmal mit frischer ersetzt, dann der Rückstand mit heißem Wasser gut ausgewaschen und bei 95° kurz getrocknet. Die Lösung wurde eingeeengt, mit verdünnter Salpetersäure in einen flachen Porzellantiegel eingespült, dort eingedampft, scharf getrocknet und schwach geglüht. Der Glührückstand entspricht der Summe der als Karbonat vorhandenen Metalloxyden des Minerals. Wird diese Menge sowie die Feuchtigkeit und der unlösliche Rückstand von der Einwaage abgezogen, so erhält man als Differenz den Gehalt an Kohlensäure.

Die Analyse des Rückstandes, d. h. der färbenden Einschlüsse geschah nach den allgemein üblichen analytischen Methoden.

Jede Trennung erfolgte durch doppelte Fällung und fast alle Analysen stellen den Mittelwert von zwei parallelen Bestimmungen dar.

Die Resultate der Analysen sind in der Tab. I zusammengestellt, und zwar so, daß der obere Teil der Tabelle die gewichtsprozentische Zusammensetzung, das mittlere Feld die Molekularverhältnisse, das untere Feld die Molprocente darstellt. Die weiteren Analysen des Lösungsrückstandes sind in der Tab. II zu ersehen.

Tabelle II.

	Selmeo- bánya	Ó-Radna	Tarkaica	Szászka- bánya	Dognácska
<i>Pb</i>	3,73	10,21	3,36	1,96	2,17
<i>Fe</i>	0,15	—	—	0,70	5,12
<i>Zn</i>	—	—	—	0,55	0,29
<i>S</i>	0,74	1,39	0,52	1,37	3,41
<i>Fe₂O₃</i>	—	0,34	—	—	—
<i>CaO</i>	0,19	0,32	—	—	0,47
<i>MgO</i>	0,06	—	—	—	—
<i>SiO₂</i>	0,03	0,21	—	—	—
unlöslich	3,07	3,09	5,78	0,82	6,94
	7,97	15,56	9,66	5,40	18,40

Über die Zusammensetzung der ungarischen Cerussite läßt sich allgemein nicht viel sagen. Die isomorphen Beimengungen bleiben stets sehr untergeordnet; als solche treten an Stelle von Blei: Calcium, Eisen, Magnesium fast immer, Zink nicht sehr oft, Kupfer selten auf. Nur der schwarze Cerussit von Tarkaica weist einen etwas höheren Gehalt an Calcium- und Magnesiumkarbonat auf.

Es war zu erwarten, daß bei Gegenwart von Zinkerzen sich ein höherer Zinkgehalt zeigen und somit ein Vorkommen von Iglesiasit feststellbar sein würde; diese Hoffnung erfüllte sich aber nicht.

Die dunklen Einschlüsse bestehen durchweg aus Sulfiden; und zwar konnte als solches reiner Galenit in zwei Fällen (Ó-Radna, Tarkaica) erkannt werden, meistens waren aber auch Eisen- und Zinksulfide anwesend. In dem Vorkommen von Szászkabánya erscheint Pyrit in glänzenden Pentagondodekaëdern von 0,1—0,2 mm Durchmesser. Im eingeschlossenen Mineralgemenge des Dognácskaer Cerussits dominiert schwarzes Eisenmonosulfid.

Eingegangen den 29. August 1934.

Eine einfache Bestimmung der räumlichen Orientierung von Kristallen.

Von H. Ekstein und W. Fahrenheit.

(Mitteilung aus dem K. W. I. für Metallforschung.)

(Mit 3 Textfiguren.)

Bei der Untersuchung von Kristallen ohne kristallographische Begrenzung, besonders von zylindrischen Kristallen¹⁾, ergibt sich oft die Aufgabe, die Lage des Gitters im Kristall festzustellen. Soweit es sich nur um die Winkel der kristallographischen Richtungen zur Zylinderachse handelt, genügt eine einzige Röntgenaufnahme nach dem Polanyischen Drehkristallverfahren²⁾. Für die vollständige räumliche Orientierungsbestimmung, also für die Feststellung des Azimutalwinkels zwischen einem Gitterpunkt und einer äußeren Meßmarke am Kristall stehen bisher die Verfahren von R. Gross³⁾ und Schiebold-Sachs⁴⁾ zur Verfügung. Das erstgenannte Verfahren ist zeitraubend, da es eine ganze Serie von Aufnahmen erfordert. Das zweite Verfahren bedingt die Erkennbarkeit von wichtigen Zonenkreisen, eine Bedingung, die eine wahllos vorgenommene Laue-Aufnahme nicht immer erfüllt. Außerdem sind eine Anzahl von Polfiguren erforderlich, um die erhaltenen Bilder deuten zu können⁵⁾.

Das hier beschriebene Verfahren benutzt eine Drehkristallaufnahme und eine beliebige Laue-Aufnahme, ohne daß diese besondere Bedingungen erfüllen muß.

Die mit Hilfe der Drehkristallaufnahme ermittelte Lage des Gitters zur Drahtachse wird so in die stereographische Projektion des Kristallgitters eingetragen, daß, wie üblich, die Drahtachse als Punkt auf dem Netz erscheint. Dann wird die Darstellung des Gitters in bekannter Weise so gewälzt, daß der

1) Im folgenden wird speziell auf zylindrische Kristalle Bezug genommen; das Verfahren ist sinngemäß auf alle äußeren Formen anwendbar.

2) Polanyi, M., Z. Physik 7 (1921) 149; Polanyi, M., und Weissenberg, K., Z. Physik 8 (1922) 339.

3) Gross, R., Zbl. Mineral., Geol., Paläont. 1920, 52.

4) Schiebold, E., und Sachs, G., Z. Kristallogr. 63 (1926) 34.

5) Für ein Verfahren, bei dem eine Laue- und eine Polanyi-Aufnahme auf einer Platte kombiniert werden vgl. F. Rinne, Kristallographische Formenlehre, 1922.

Durchstoßpunkt der Drahtachse in den Mittelpunkt der stereographischen Darstellung zu liegen kommt.

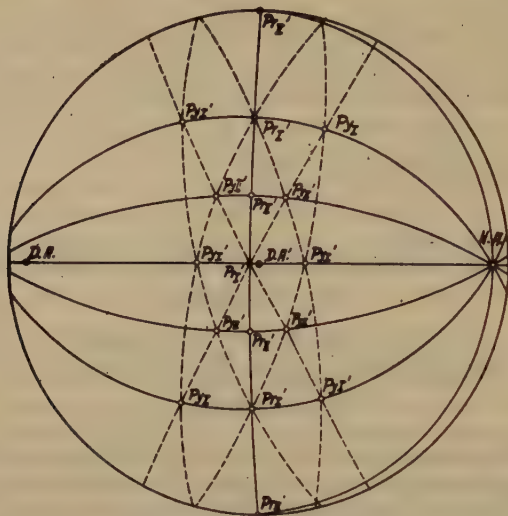


Fig. 1. Stereogr. Projektion des Gitters. Drahtachse in der Mitte.

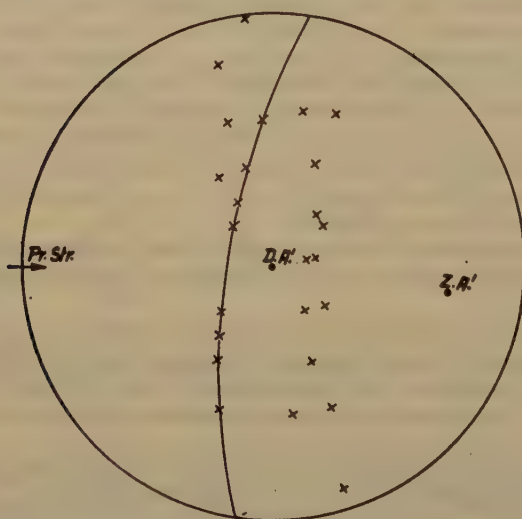


Fig. 2. Stereogr. Projektion der Laue-Aufnahme. Drahtachse in der Mitte.

Nun wird eine beliebige Stelle des Zylindermantels des Kristalles markiert und eine Laue-Aufnahme senkrecht zur Zylinderachse gemacht, nach-

dem der Azimutalwinkel zwischen der Marke und dem Durchstoßpunkt des Primärstrahls vermessen worden ist. Die Punkte des Laue-Diagramms werden in üblicher Weise in ein stereographisches Netz übertragen. Wenn Zonenachsen erkennbar sind, werden sie miteingetragen. Die erhaltene Darstellung wird um 90° umgewälzt, so daß der Durchstoßpunkt der Stabachse (bisher am Rande der Darstellung gelegen) in den Mittelpunkt der Projektion des Laue-Diagramms fällt, demgemäß erscheint dann der Durchstoßpunkt des Primärstrahls an einem bekannten Punkt der Peripherie.

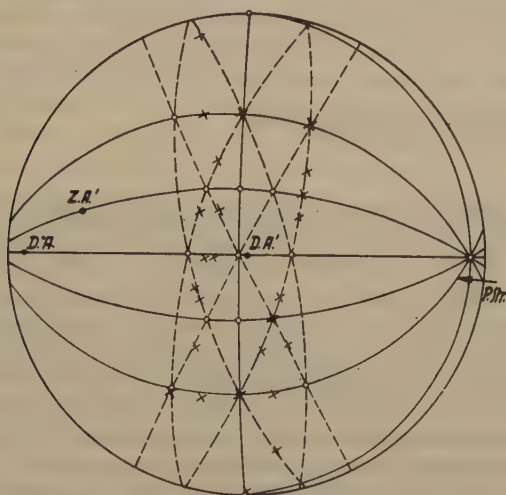


Fig. 3. Gitter mit eingetragenen Laue-Punkten. \times Laue-Punkt.

Diese Zeichnung wird auf die umgewälzte Darstellung des Gitters gelegt und am besten von unten durchleuchtet. Nun werden die beiden Bilder solange gegeneinander verdreht, bis möglichst viele Punkte sich decken. Dann überträgt man den Primärstrahl aus der Laue-Aufnahme in die Projektion des Gitters und kennt demgemäß die Lage des Gitters zu der am Kristall angebrachten Marke.

Die Fig. 1 bis 3 zeigen den Verlauf der Orientierungsbestimmung an einem Cadmiumkristall. Fig. 1 zeigt das auf Grund der Drehkristallaufnahme in stereographischer Projektion dargestellte und dann in die oben verlangte Lage umgewälzte Gitter. Nur die wichtigsten (niedrigst indizierten) Punkte und Zonen sind eingetragen. Fig. 2 zeigt die um 90° umgewälzte stereographische Projektion der Laue-Aufnahme. Die Kreuze entsprechen den Interferenzen; die einzige erkennbare Zone ist ausgezogen und ihre Zonenachse ZA' , die im Diagramm nicht auftritt, ist eingetragen. Fig. 3 ist das Ergebnis der Vergleichung von Fig. 1 und 2. Die Laue-Interferenzen sind in das Gitterbild nach entsprechender Relativverdrehung der Bilder eingetragen und die kristallographische Lage des Primärstrahls der Laue-Aufnahme ist somit festgelegt. Die Zuordnung war in allen von uns untersuchten Fällen durchaus eindeutig, d. h. es konnte keine andere Stellung ge-

funden werden, bei der die Interferenzen auch nur annähernd so gut mit den wichtigen kristallographischen Richtungen und Zonen zusammenfielen.

Schließlich möchten wir noch eine Bemerkung bezüglich des Anwendungsbereiches der bisher vorhandenen Methoden machen. Bei Kristallen mit niedriger Symmetrie wird das Verfahren von Gross immer schwieriger anwendbar, da es immer weniger Symmetrieachsen gibt. Auch die Methode von Schiebold und Sachs bietet dann keine Erleichterung, denn sie benötigt immer mehr Polfiguren, deren Zuordnung entsprechend schwieriger wird. Dementsprechend wurde das Schiebold-Sachs-Verfahren bisher nur auf Kristalle mit kubischer und hexagonaler Symmetrie angewandt. Die von uns beschriebene Methode scheint dagegen ohne weiteres selbst auf triklinen Kristalle anwendbar, sobald nur deren Gitterstruktur bekannt ist.

Eingegangen am 20. August 1934.

The Space Group of Silver Nitrate Diammoniate $AgNO_3 \cdot 2NH_3$.

By Robert B. Corey and K. Pestrecov in New York.

Crystals of $AgNO_3 \cdot 2NH_3$, as prepared by desiccation of a solution of silver nitrate dissolved in an excess of ammonium hydroxide, are large, orthorhombic prisms having the axial¹⁾ ratio $a:b:c = 0.7567:1:0.5945$. Complete series of oscillation photographs have been made about each of the crystallographic axes using CuK radiation. All the observed reflections, as well as those occurring on several Laue photographs, are explained by an orthorhombic unit with the dimensions $a_0 = 8.00 \text{ \AA}$, $b_0 = 10.58 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.29 \text{ \AA}$. The crystal density, as determined by flotation, is $\rho = 2.53$ so that this cell must contain four molecules.

The presence upon spectral photographs of reflections from (110), (210), (301) and (011) exclude²⁾ all orthorhombic space groups except C_{2v}^1 , C_{2v}^2 , C_{2v}^{10} , V^1 , V^2 , V^3 , V^4 , V_k^1 , V_k^{12} and V_k^{13} . Only C_{2v}^{10} and V_k^{12} provide for the observed absence of odd orders of $(h0l)$ having $h+l$ odd and $(0kl)$ having $k+l$ odd. A reasonable packing of four molecules of $AgNO_3 \cdot 2NH_3$ giving the proper interatomic distances cannot be made in a unit cell based on V_k^{12} . The space group is therefore probably C_{2v}^{10} with all atoms in general positions. The scattering powers of the atoms involved are not such that a convincing X-ray evaluation can be made of the parameters underlying a complete structure.

1) Groth, P., Chemische Krystallographie. Bd. II. Leipzig 1908. S. 96.

2) Wyckoff, R. W. G., Z. Kristallogr. 61 (1925) 425.

Rockefeller Institute for Medical Research New York.

Received July 10th, 1934.

The Atomic Arrangement in Potassium Trithionate Crystals $K_2S_3O_6$ and the Structure of the Trithionate Radical $(S_3O_6)^{-2}$.

By

W. H. Zachariasen in Chicago.¹⁾

(With 2 figures.)

1. Introduction. For a considerable length of time we have been making systematic crystal structure investigations with the object of determining the shape and dimensions of inorganic groups. Lately we have concentrated our attention at oxygenic groups formed by atoms in the two first rows of the periodic system. Among these are the sulphur-oxygen radicals. When our systematic work began, the sulphate group was the only one of these radicals the structure of which was known. We have had the opportunity to add the sulphite radical²⁾, the pyrosulphite radical³⁾ and the persulphate radical⁴⁾ to the list of known groups, while the structure of the dithionate radical⁵⁾ has been determined elsewhere. In this paper we are describing a complete determination of the crystal lattice of potassium trithionate, which we undertook with the purpose of obtaining the structure of the trithionate group.

Crystals of potassium trithionate are described by Groth⁶⁾ as orthorhombic holohedral with axial ratios $.7166 \cdot 1 \cdot .4245$. The density is given as 2.304.

From the firm de Haën in Hannover we purchased 50 g of the compound and from this sample we were able to obtain the crystal used in the investigation. It was needle-shaped and of approximate dimensions $0.2 \times 0.2 \times 1.2$ mm. Measurements on the goniometer showed the presence of the following forms: (110), (210), (011), (010) and (120). All except the last form are reported by Groth.

1) Some of the results of this paper were published in a note in the March issue of *J. chem. Physics* **2** (1934) 409.

2) Zachariasen, W. H., and Buckley, H. E., *Physic. Rev.* **37** (1931) 1295.

3) Zachariasen, W. H., *Physic. Rev.* **40** (1932) 923.

4) Zachariasen, W. H., and Mooney, R. C. L., *Z. Kristallogr.* **88** (1933) 63.

5) Huggins, M. L., and Glenn O. Frank, *Am. Min.* **16** (1931) 580.

Helwig, *Z. Kristallogr.* **83** (1932) 485.

Huggins, M. L., *Z. Kristallogr.* **86** (1933) 384.

6) Groth, P., *Chemische Krystallographie* **2**, 715. Leipzig 1908.

2. The Unit Cell and Space Group. The oscillation and the Laue method were used. For the former we employed *MoK α* radiation, for which a wave length of .7095 Å was assumed. The distance from the crystal to the photographic plate was 5.00 cm. Due to the fairly long dimensions of the unit cell we found it necessary to use oscillation angles of only 5°, so that a unique determination of the indices of the reflecting planes could be made in every case. Our oscillation data consisted of a complete set of 18 photographs around the *c*-axis, and in addition six photographs around each of the two other principal axes. In this manner we obtained a complete set of intensities, involving reflections from some 600 different crystallographic planes. Great care was taken in estimating the intensities, and any serious errors were ruled out due to the fact that every reflection occurred on several plates.

Laue photographs were taken with the beam parallel to the *a* and *b* axes. The minimum wavelength was .26 Å. The Laue photographs served as a sensitive check on the correctness of the unit cell, and gave in many instances useful confirmations of the intensities observed in the oscillation photographs.

The size of the unit cell was found to be:

$$a = 9.77 \pm .04 \text{ Å} \quad b = 13.63 \pm .04 \text{ Å} \quad c = 5.76 \pm .02 \text{ Å}.$$

These values correspond to axial ratios .7165 : 1 : .4226, while the Laue photographs independantly gave the ratios .7165 : 1 : .4206.

With four molecules per unit cell we calculate a density of 2.33₆ ± .02₆ as against the observed density of 2.304.

The following classes of reflections were absent: *h*0*l* if *h* is odd and 0*kl* if *k* + *l* is odd. This shows that there is a glide plane parallel to the *a*-face with translation *b*/2 + *c*/2, and also a glide plane parallel to the *b*-face with translation *a*/2. Since the symmetry of the crystals is reported to be holohedral (we could find no observations contradicting this statement), the *c*-face must be a reflection plane. The unit cell contains so many atoms that we safely may assume some of them to occupy general positions. Hence the space group is Pnam (*V*_A¹⁶). All atomic coordinates given in this paper refer to a center of symmetry as origin.

Our next problem is to find how the atoms are distributed between the available positions of the space group. Special positions (four-fold) are centers of symmetry (no degree of freedom) and reflection planes (two degrees of freedom).

In the first place we note that the length of the c -axis is only 5.76 Å. Consequently for atoms lying in general positions interatomic distances cannot be greater than 2.88 Å. In order that equivalent atoms in general positions be separated by reasonable distances, the parameter y cannot be greatly different from zero. We notice further that all even orders from the c -face occur with very great intensity. This observation together with considerations of the intensities for reflections $h0l$ and $0kl$ lead with reasonable certainty to the conclusion that two sets of eight oxygen atoms occupy general positions, while all the remaining atoms are lying in the reflection planes. We have thus 20 parameters to determine:

$$K_I(u_1v_1\frac{1}{4}) \quad K_{II}(u_2v_2\frac{1}{4}) \quad S_I(u_3v_3\frac{1}{4}) \quad S_{II}(u_4v_4\frac{1}{4}) \quad S_{III}(u_5v_5\frac{1}{4}) \quad O_I(u_6v_6\frac{1}{4}) \\ O_{III}(u_7v_7\frac{1}{4}) \quad O'_I(x_1y_1z_1) \text{ and } O'_{III}(x_2y_2z_2)$$

Throughout the paper we shall prefer to give all coordinates in angular measure.

3. Determination of the Parameters. Of the 20 parameters involved only two are in the z -direction. Considerations of the observed intensities for the $00l$ reflections show that the values $2\pi z_1 = 2\pi z_2 = 15^\circ$ give good agreement.

It proves to be possible to determine four more of the parameters without serious difficulties, namely the parameters $x_1 \ x_2 \ y_1 \ y_2$.

To determine x_1 and x_2 consider the expressions for the structure amplitudes of reflections $h0l$. Using the known values for z_1 and z_2 the expressions become:

$$\begin{array}{lll} h00 & A + B & h04 \quad A + .50B \quad h01 \quad -A' \quad -.26B' \\ h02 & -A + .87B & h06 \quad -A \quad h03 \quad A' \quad -.71B' \\ & & h05 \quad -A' \quad -.97B' \end{array}$$

$$\text{where } A = 4 \sum f \cos 2\pi h u \quad B = 8f_0 [\cos 2\pi h x_1 + \cos 2\pi h x_2] \\ A' = 4 \sum f \sin 2\pi h u \quad B' = 8f_0 [\sin 2\pi h x_1 + \sin 2\pi h x_2]$$

In a series like $h00, h02, h04, h06$ (h constant) the terms A and B decrease gradually due to the drop in the scattering powers. From the observed intensities for any such series it is now possible to obtain information about the magnitudes and relative signs of the terms A, B, A' and B' . F. ex. we have the series: 200 vw. 202 w. 204 nil. It follows that the terms A and B both are small and of opposite sign, hence we conclude $|\cos 2\pi 2x_1 + \cos 2\pi 2x_2|$ is small. In this manner we get the following results:

		calculated
$ \cos 2\pi 2x_1 + \cos 2\pi 2x_2 $	small	.33
$ \sin 2\pi 2x_1 + \sin 2\pi 2x_2 $	small	.12
$ \cos 2\pi 4x_1 + \cos 2\pi 4x_2 $	very large	1.44
$ \sin 2\pi 4x_1 + \sin 2\pi 4x_2 $	very large	1.21
$ \cos 2\pi 6x_1 + \cos 2\pi 6x_2 $	very small	.50
$ \sin 2\pi 6x_1 + \sin 2\pi 6x_2 $	medium large	.87

This list gives uniquely $2\pi x_1 = 30^\circ$ $2\pi x_2 = 130^\circ$.

By a similar procedure values of y_1 and y_2 can be found without difficulty. We found: $2\pi y_1 = 100^\circ$ $2\pi y_2 = 150^\circ$. (It should be mentioned that the accurate values for these four parameters were obtained by using the procedure outlined above on a large number of series of general planes: $hk0$, $hk2$, $hk4$. . and $hk1$, $hk3$, $hk5$.)

Being now in position to calculate the terms B and B' , we are able to get a more detailed information about the terms A and A' , which involve the remaining seven parameters in the x -direction. (From an analogous discussion of reflections $0kl$ we get detailed information about similar terms involving the remaining seven parameters in the y -direction.) However, it was not easy to determine the parameter values, and we succeeded only after a great deal of labour.

Due to the similarity in scattering powers it was not possible to distinguish between potassium and sulphur atoms from intensity calculations. However, inspection of the interatomic distances at once told which of the atoms were sulphur atoms and which potassium atoms.

In table I are listed the parameter values. Tables II and III contain about half of the observations we obtained from the rotation photographs. The observed intensities are listed in the columns headed I , while the calculated amplitudes are denoted by F . If only neighbouring reflections are compared, the intensities may be put proportional to the amplitudes (extinction is great) or proportional to the squares of the amplitudes (extinction is small). In the absence of any knowledge of the extinction coefficient the observed intensities are compared directly with the amplitude.

Table I. Parameter Values.

	$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$		$2\pi x$	$2\pi y$	$2\pi z$
K_I	$47^\circ = u_1$	$32^\circ = v_1$	90°	O_I	$-45^\circ = u_6$	$140^\circ = v_6$	90°
K_{II}	$65 = u_2$	$-85 = v_2$	90°	O_{III}	$125 = u_7$	$210 = v_7$	90
S_I	$12 = u_3$	$115 = v_3$	90	O'_I	$30 = x_1$	$100 = y_1$	$15 = z_1$
S_{II}	$30 = u_4$	$170 = v_4$	90	O'_{III}	$130 = x_2$	$150 = y_2$	$15 = z_2$
S_{III}	$110 = u_5$	$170 = v_5$	90				

Table II. Selected Data from Oscillation Photographs Around c -axis.

$h k 0$	$\sin \theta/\lambda$	I	$ F $	$h k 1$		$h k 2$		$h k 3$	
				I	$ F $	I	$ F $	I	$ F $
040	.037	nil	0	vs	66	nil	0	nil	4
110	.063	nil	29	s	51	w	14	w—	16
020	.073	tr	11	nil	0	m.	32	nil	0
120	.090	vw.	14	m—	30	s	57	wm	30
200	.102	vw.	6	s	83	m	30	s	73
210	.109	vw.	40	vs	81	w—	18	m	48
030	.110	nil	0	vs	114	nil	0	vs	86
130	.121	s	53	vs	77	nil	8	s	65
220	.126	m	36	w	31	vvw	13	nil	18
040	.147	m	84	nil	0	w	53	nil	0
230	.150	m—	51	m	53	vs	167	w—	24
140	.155	nil	3	s	82	w—	27	w—	30
310	.158	vs	148	nil	9	m	70	vw	9
320	.170	tr	13	m—	46	w	41	w—	19
240	.179	w	20	w	27	m	51	nil	12
050	.184	nil	0	vvw	7	nil	0	w	21
330	.189	tr	4	nil	2	vw	5	nil	14
150	.190	vs	154	w	28	w	47	wm	36
400	.205	vs	144	m.	69	vw	29	vw	29
410	.208	vs	124	vw—	18	w—	43	vw—	15
250	.210	nil	6	nil	6	nil	9	nil	4
340	.212	w—	30	w	43	nil	14	nil	14
420	.218	w	35	m.	94	vw.	33	s	95
060	.220	m.	91	nil	0	vw	18	nil	0
160	.226	s	88	m	72	w.	53	w—	38
430	.232	w.	55	m	49	w—	21	w—	30
350	.239	vw	42	wm	50	vw—	12	w—	36
260	.243	ms	58	m—	47	m—	57	w.	52
440	.252	nil	14	nil	9	vvw	7	nil	1
070	.257	nil	0	s.	142	nil	0	s	142
510	.258	m	43	w.	42	wm	48	w	55
170	.262	w	35	w—	53	wm	46	m—	71
520	.266	w.	58	vvw	15	m	86	tr	13
360	.268	w	42	nil	3	nil	2	nil	6
450	.275	s—	92	vw—	29	w—	47	nil	7
270	.276	nil	6	nil	0	nil	3	nil	2
530	.279	w.	71	w.	41	wm	42	w—	29
080	.294	w	31	nil	0	nil	11	nil	0
540	.295	vw	19	w—	33	w	41	w	51
180	.298	w	38	m—	33	m—	93	w.	37

Scale of intensities:

vs s. s s— ms m. m m— wm w. w w— vw. vw vw— vvw tr

Table III. Selected Data from Oscillation Photographs Around b -axis.

$h0l$	$\sin \theta/\lambda$	$h0l$		$h1l$		$h2l$		$h3l$	
		I	$ F $	I	$ F $	I	$ F $	I	$ F $
001	.087	nil	0	s	66	nil	0	vs	144
101	.105	nil	0	s	51	w.	30	vs	77
002	.174	vs	204	nil	0	w.	32	nil	0
102	.190	nil	0	w—	14	m	57	nil	8
202	.209	w.	30	vw	18	nil	13	vs	167
003	.261	nil	0	nil	1	nil	0	s—	86
103	.279	nil	0	vvw	16	w—	30	m	65
203	.292	s	73	w.	48	vvw	18	vw	24
303	.314	nil	0	vw—	9	vw	19	nil	14
004	.348	vs	229	nil	0	nil	12	nil	0
104	.369	nil	0	nil	1	nil	2	vw—	21
204	.379	nil	6	nil	3	nil	13	vw	59
304	.396	nil	0	m	79	nil	1	nil	7
404	.419	w	65	w.	69	vvw	28	vvw	26
005	.436	nil	0	vw.	54	nil	0	m—	72
105	.459	nil	0	w—	39	nil	12	w—	41
205	.468	w—	56	w—	52	w—	33	w—	40
006	.523	m	157	nil	0	nil	14	nil	0

hkl	$h4l$		$h5l$		$h6l$		$h7l$		$h8l$	
	I	$ F $	I	$ F $	I	$ F $	I	$ F $	I	$ F $
0k1	nil	0	vw.	7	—	—	—	—	—	—
1k1	vs	82	w.	28	s	72	w	53	m—	33
0k2	w	53	nil	0	vw	18	nil	0	—	—
1k2	w	27	w	47	w	53	w.	46	m	93
2k2	w.	51	nil	9	m—	57	nil	3	—	—
0k3	nil	0	w	21	nil	0	m	142	nil	0
1k3	vw	30	w.	36	w	38	m	71	w	37
2k3	nil	12	nil	4	w	52	nil	2	nil	6
3k3	nil	14	w—	36	nil	6	w—	41	w	50
0k4	w	53	nil	0	vvw	29	nil	0	—	—
1k4	nil	5	m—	77	m—	59	vw—	29	w—	45
2k4	vw	23	nil	7	w—	43	nil	6	vw	37
3k4	vw	19	nil	7	nil	22	w—	36	—	—
4k4	nil	7	w.	61	w.	59	w	47	—	—
0k5	nil	0	nil	24	nil	0	w	92	—	—
1k5	w.	60	vvw	24	vw	54	—	—	—	—
2k5	nil	28	—	—	—	—	—	—	—	—

Values for the scattering powers were taken from the tables of James and Brindley¹⁾ assuming the atoms to be present as K^{+1} , S^{+1} , O^{-1} .

1) James, R. W., and Brindley, G. W., Z. Kristallogr. 78 (1931) 470.

4. Discussion of Results. Fig. 1 represents a projection of the atomic arrangement on the c -face. In agreement with expectation three

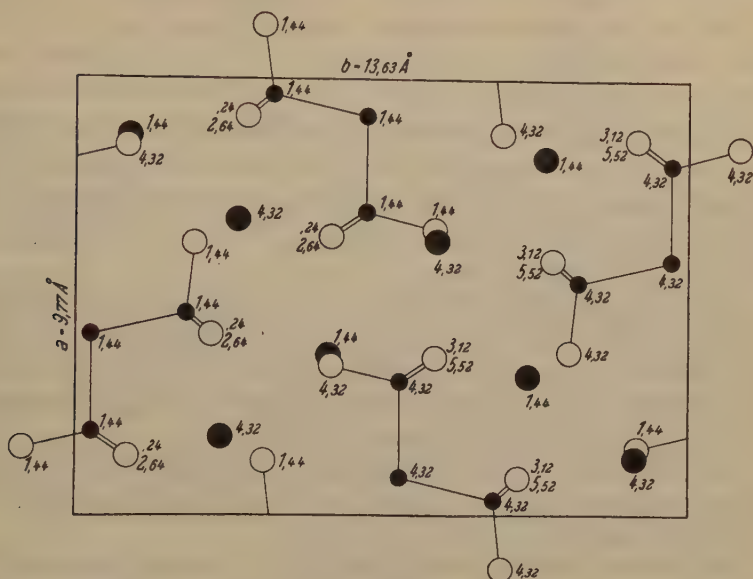


Fig. 1. Projection of the structure of $K_2S_3O_6$ on the c -face. Small filled circles represent sulphur atoms, large filled circles represent potassium atom and open circles oxygen atoms. The attached numbers give the height of the atoms above the c -face. Only the bonds within the trithionate radicals are drawn.

sulphur atoms and six oxygen atoms are grouped together in the structure to form the trithionate radicals. Fig. 2 shows the architecture of the radical. The two sulphur atoms S_I and S_{III} are each bonded to three oxygen atoms and to the common sulphur atom S_{II} . The latter is only linked to two sulphur atoms S_I and S_{III} .

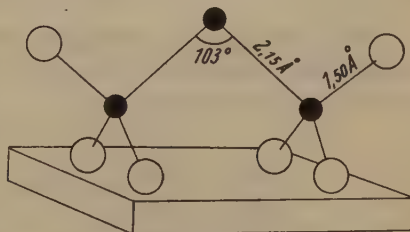


Fig. 2. The structure of the trithionate radical.

The distance from S_I or S_{III} to the three oxygen atoms lie between 1.42 \AA and 1.57 \AA , with an average value of 1.50 \AA . The spread in the observed values must be attributed to slight inaccuracy in the parameter values. The distances S_I-S_{II} and $S_{III}-S_{II}$ are 2.14 \AA and 2.17 \AA .

The distances $S-O$ and $S-S$ observed in other crystals are:

	$S-O$		$S-S$
$Na_2SO_3^{1)}$	1.39 Å	$FeS_2^{5)}$	2.14 Å
$Na_2SO_4^{2)}$	1.49	$K_2S_2O_5^{3)}$	2.18
$K_2S_2O_5^{3)}$	1.47		
$(NH_4)_2S_2O_8^{4)}$	1.50		

In all these cases one generally supposes that the atoms are linked together by a single electron pair bond. The values given above are not sufficiently accurate to show what effect the number and distribution of the bonds have on the interatomic distances. We can only conclude that this effect is very small.

The set of covalent radii published by Pauling and Huggins⁶⁾ gives $S:O = 1.70$ Å and $S:S = 2.08$ Å. The lack of agreement for the former distance (there is a similar difficulty with $Si-O$, $P-O$, $Cl-O$) is rather serious in view of the rather accurate predictions of interatomic distances which this set of radii generally permits.

The four bonds of the sulphur atoms S_I and S_{III} in the trithionate group are very nearly directed towards the corners of a tetrahedron, while the angle between the two bonds of S_{II} is 103° .

Like all other radicals of the type $(S_mO_n)^{-2}$ we may interpret the trithionate group in terms of only single electron pair bonds, writing $(O_3^{-1}S^+2S S^+2O_3^{-1})^{-2}$. The observed structure would not be in disagreement with such an interpretation.

It is worth noticing that the symmetry of the trithionate radical is fairly high; only one of the reflection planes results from the space group symmetry.

There are two sets of potassium atoms in the structure, K_I and K_{II} ; the coordination number with respect to oxygen is 9 for both sets. The individual $K-O$ distances are:

K_I-O_I	2.78 Å	1	$K_{II}-O_I$	3.08 Å	2
$-O_{III}$	2.89	2	$-O_{III}$	2.95	1
$-O'_I$	2.88	2	$-O'_I$	2.85	2
$-O'_{III}$	2.89	4	$-O'_I$	3.11	2
			$-O'_{III}$	2.71	2
Average K_I-O	2.88 Å		Average $K_{II}-O$	2.94 Å	

1) Zachariasen, W. H., and Buckley, H. E., *Physic. Rev.* **37** (1931) 1295.

2) Zachariasen, W. H., and Ziegler, G. E., *Z. Kristallogr.* **81** (1932) 92.

3) Zachariasen, W. H., *Physic. Rev.* **40** (1932) 923.

4) Zachariasen, W. H., and Mooney, R. C. L., *Z. Kristallogr.* **88** (1934) 63.

5) Parker, H. M., and Whitehouse, W. J., *Philos. Mag.* **14** (1932) 939.

6) Pauling, L., and Huggins, M. L., *Z. Kristallogr.* **87** (1934) 205.

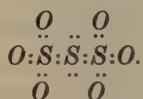
The $K-O$ distance for coordination number 9 found in other crystals varies from 2.88 Å to 3.04 Å, while the value calculated from the ionic radii of the author¹⁾ is 2.93 Å.

The distance between oxygen atoms belonging to different radicals goes down to 3.21 Å. This is somewhat lower than the value 3.34 Å predicted from the radii of the writer; but nevertheless considerably greater than to be expected from the oxygen radius used by Goldschmidt or Pauling.

Summary. The orthorhombic unit cell of potassium trithionate has dimensions: $a = 9.77$ Å $b = 13.63$ Å $c = 5.76$ Å, and contains 4 molecules $K_2S_3O_6$. The space group is Pnam (V_h^{16}). Two sets of eight oxygen atoms are lying in general positions, while all the remaining atoms are lying in the reflection planes. The values of the 20 parameters involved were rigorously determined from the intensities of reflections observed in oscillation photographs. Their values are give in table I.

Both kinds of potassium atoms have a coordination number of 9, with an average $K-O$ distance of 2.94 Å.

The trithionate group can be represented by the structural formula:



The $S-O$ distance is 1.50 Å and the $S-S$ distance is 2.15 Å. The angle between the two $S-S$ bonds is 103°.

1) Zachariasen, W. H., Z. Kristallogr. 80 (1931) 137.

Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago, August 1934.

Received August 21st, 1934.

Orientations of Impurity Molecules Included in Crystals.

By


K. S. Krishnan and P. K. Seshan. Indian Association for the
Cultivation of Science, Calcutta.

(With one figure.)

In a recent publication¹⁾ Winterstein and Schön have shown that the well-known absorption bands at about 478, 448 and 420 $m\mu$ observed with ordinarily pure specimens of chrysene and anthracene, and their intense fluorescence in the visible region, are due to traces

of impurities of naphthacene, . According to these

authors, quantities of the order of $10^{-4}\%$ or even less, are quite sufficient to explain the observed intensities of absorption and fluorescence. If the inclusion of this impurity in the crystal is due to "syncrystallisation" in the manner suggested by Gaubert²⁾, the molecules of naphthacene may be expected to have some regular orientation with reference to the crystal lattice of the main substance. Now it is known³⁾ that the absorption bands of a polynuclear molecule show an exceptionally strong polarisation, appearing much stronger when the light vibrations (electric vector) are in the plane of the benzene rings in the molecule than when they are along the normal to their plane. Hence, from a study of the polarisation of the above naphthacene bands appearing in the absorption spectra of single crystals of ordinary chrysene or anthracene, it would be possible to locate the orientations of the naphthacene molecules included in these crystals.

Let us first consider chrysene,  (1,2-benzophenanthrene). It crystallises in the monoclinic system in the form of thin plates parallel to {001}. One such plate was crystallised from a specimen that was known, from its absorption spectrum, to contain traces of naphthacene. Using incident plane polarised light, the absorption spectra of the crystal plate for light vibrations (i. e., the electric vector of the light wave) along its a -axis and for vibrations along its b -axis, were studied separately. In Fig. 1 are reproduced microphoto-

1) Naturwiss. **22** (1934) 237.

2) Bull. Soc. franç. Minéral. **28** (1905) 286; see also Buckley, H. E., Z. Kristallogr. **85** (1933) 58 and **88** (1934) 248.

3) Krishnan, K. S. and Seshan, P. K., Current Science **3** (1934) 26.

metric records of the absorption spectra for these two directions of vibration; the lower curve corresponds to vibrations along the a -axis and the upper to those along b . It will be seen that all the three bands are strongly polarised, the b -vibrations being absorbed much more than the a -vibrations. This shows that the naphthacene molecules are so orientated as to have their planes nearly perpendicular to the $\{001\}$ plane of chrysene and to its a -axis.

Analyses of the structure of chrysene by X-ray methods by Iball¹⁾ and by the magnetic method by Banerjee and one of us, show that the chrysene molecules in the crystal are so orientated as to have their lengths in the $\{010\}$ plane, making about 103° with the a -axis and 13° with c ; their molecular planes are inclined at plus or minus 28° to the b -axis. We may, therefore, conclude that the naphthacene molecules included as impurity in chrysene crystal, take up orientations nearly parallel to those of the chrysene molecules.

Similar observations with single crystals of anthracene containing traces of naphthacene, point to the same parallelism in orientation of the molecules of the two substances.

Fluorene, Cc1ccc2cc3ccccc3cc2c1, is usually present as impurity in diphenyl, c1ccc(cc1)-c2ccccc2. Here again it is found by the same method

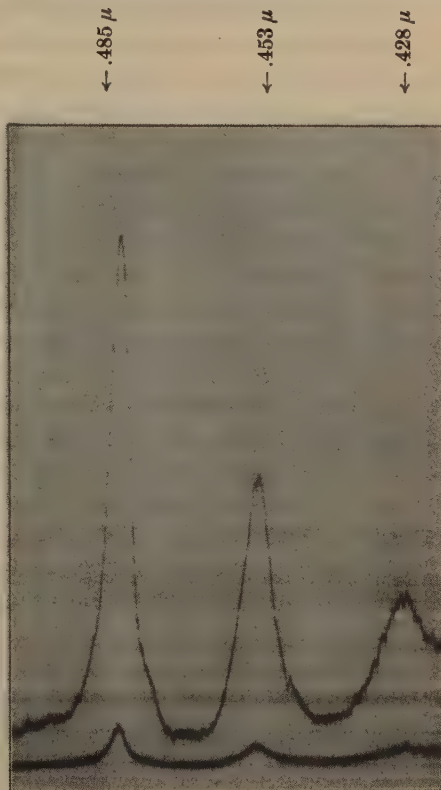


Fig. 1.

1) Proc. Roy. Soc. London (A) **146** (1934) 140.

that the diphenyl molecules induce the fluorene molecules to take up orientations parallel to themselves.

Observations on fluorescence also lead to the same conclusion regarding the orientation of impurity molecules. Naphthacene has four fluorescence bands in the visible region, with their centres at 559, 521, 488 and 458 $m\mu$ respectively, all of which could be detected with the traces of the substance included in chrysene crystal as impurity. The 436 $m\mu$ group of lines from the mercury arc, polarised by passage through a nicol, was allowed to be incident normally on the {001} plane of the crystal, and the fluorescent radiations in the forward direction were studied. It is found that all the fluorescence bands are more intense when the electric vector of the exciting light wave lies along the b -axis, than when it is along the a -axis. This result points clearly to a regularity in the orientations of the naphthacene molecules. It further shows that the intensity of fluorescence in the forward direction is greater when the exciting light vector lies in the plane of the naphthacene molecule, than when it is along the normal to the plane; or in other words the vibration that is absorbed more by the molecule, is found to excite fluorescence more strongly. The result is understandable, if the absorbed light energy is utilised in exciting the molecule, and then reappears as the energy of the fluorescent radiations. In this connection the experimental fact that the long wave-length limits of two of the absorption bands coincide respectively with the short wave-length limits of two fluorescence bands, is significant.

In any quantitative study of fluorescence phenomena in crystals which absorb light strongly, we have naturally to use very thin flakes to minimise absorption, and even with the thinnest flakes that can be used in practice the absorption is not always negligible and has to be allowed for. But using inclusions of orientated molecules in suitable crystalline media we can make their concentration as small as may be desired, and thus we have here a very convenient and elegant method for a quantitative study of fluorescence phenomena, and in particular of the dependence of the intensity and polarisation of fluorescence on the direction of the electric vector of the exciting light with reference to the principal axes of the molecule¹).

1) A detailed report of the fluorescence phenomena observed with orientated molecules of naphthacene studied by this method, will be published in the Indian Journal of Physics.

210, Bowbazar Street, Calcutta, India, September 6th, 1934.

Received, September 23rd, 1934.

Über Schleifhärtenanisotropie.

Von

H. Tertsch in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

Daß die Härte beim Ritzen einer Spaltfläche des Kalkspates durchaus von der Richtung abhängig erscheint, ist eine der ältesten Erfahrungstatsachen, die bei der Erforschung der Kohäsionsverhältnisse der Kristalle gewonnen wurde und die im Falle des Kalkspates bis auf Huyghens' klassische Akademieschrift: *Traité de la lumière*, Leyden 1690, zurückgeht¹⁾. Allerdings blieb diese Beobachtung ziemlich vereinzelt und drang so wenig in das Bewußtsein der Naturforscher der Folgezeit, daß noch Fr. Mohs die nach ihm benannte zehngliedrige Härteskala zum praktischen Gebrauch empfehlen konnte, ohne zu beachten, daß die Abhängigkeit der Härte von der Richtung, in der sie geprüft wird, zu Härteunterschieden an einem und demselben Mineral führt, die größer sein können, als jene zwischen den aufgestellten »Härtestufen«.

Frankenheim hatte 1829 zuerst wieder seit Huyghens der Härteanisotropie sein Augenmerk zugewendet und seither blieb, wenn auch in großen Zeitabständen, diese Frage immer im Interessenkreis der Kristallographen. Da A. Reis und L. Zimmermann²⁾ in dieser Zeitschrift auch eine ausführliche Darstellung der Geschichte dieses Problems bringen, sei bezüglich weiterer Einzelheiten auf diese Arbeit verwiesen. Hier sei nur mit besonderem Nachdruck auf F. Exners bedeutsame »Untersuchung über die Härte an Kristallflächen« (Wien 1873) hingewiesen, wo er ein umfangreiches Belegmaterial in musterhafter Methodik der Untersuchungen vorzulegen weiß. Die überaus sorgfältigen Beobachtungen Exners über Ritzhärte und ihre oft recht beträchtlichen Unterschiede je nach der geprüften Richtung wurden seither vielfach nachgeprüft und immer wieder bestätigt, wenn man sich auch dem

1) Es wird dort in einem Anhang über eine »wahrscheinliche Vermutung über den Innenbau des isländischen Spates und die Gestalt seiner Teilchen« die Beobachtung angegeben, daß das Ritzen in der kurzen Diagonale der Spaltfläche in den Richtungen zur Polecke und von ihr (wie wir es heute ausdrücken) sehr verschieden starke Widerstände zu überwinden habe. Huyghens vergleicht damit die Möglichkeit, einen Fisch abzuschuppen, je nachdem man das Messer vom Kopf zum Schwanz des Fisches führt oder umgekehrt.

2) Reis, A., und Zimmermann, L., Über Härte und Härteanisotropie. *Z. Kristallogr.* 57 (1923) 449.

Zwecke der durchgeführten Untersuchung entsprechend, vielfach bemühte, die Prüfungsmethoden zu verbessern und zu sichern¹⁾.

Eine der Hauptschwierigkeiten in der praktischen Durchführung der Ritzhärtenuntersuchungen in der von Exner geübten Sklerometermethode liegt in der Feststellung jener Belastung der ritzenden Spitze, die auf der sorgfältig polierten Fläche einen gerade noch sichtbaren Kratzer erzeugt. Der dabei unvermeidliche, starke, persönliche Faktor, der sich bei allergrößter Sorgfalt hier doch einschleicht, ließ immer wieder nach Methoden suchen, die sich von dieser unüberwachen, subjektiven Beeinflussung freihalten sollen²⁾.

Von ganz anderer Seite her sollte eine neue Möglichkeit zur Behandlung des Problems geboten werden. August Rosiwal³⁾ hat sich in zwei grundlegenden Arbeiten mit den Schleifhärten verschiedener Minerale (besonders jener der Härteskala) beschäftigt und hierbei auch sehr wesentliche Feststellungen bezüglich der Aufstellung absoluter Schleifhärtenwerte gemacht. Ausgehend von den Erfahrungen und Bedürfnissen der Edelsteinschleifer verglich er die unter bestimmten Bedingungen (Gleichheit der Schleifmittelmengen, der Versuchsdauer, des Schleifdruckes) erzielten Abschleifmengen einzelner Minerale, bzw. einzelner Flächen dieser Minerale. Die Abschleifmengen sind leicht aus dem Gewichtsunterschied vor und nach Durchführung eines jeden Versuches zu ermitteln. Selbstverständlich handelt es sich eigentlich um die Bestimmung der Volumsverluste, da sich ja unter sonst gleichen Bedingungen die Härte als reziprok zur Größe der Volumsverluste erweist. Da diese aus dem Gewichtsverlust und dem spezifischen Gewicht jederzeit mit aller wünschenswerter Genauigkeit feststellbar ist, geben die Abschleifmengen tatsächlich ein durchaus verlässliches Bild von der Höhe der praktisch so wichtigen Schleifhärte.

Rosiwal hat bei verschiedenen Flächen gewisser Minerale (besonders am Kalkspat) ganz bedeutende Unterschiede der Schleifhärten gefunden und es lag die Frage nahe, ob die Schleifhärtenmethode Rosiwals nicht

1) Pöschl, V., findet allerdings in seinem Buche: »Die Härte der festen Körper in ihrer physik.-chemischen Bedeutung«, Steinkopff, Dresden 1909, »daß die Härte einer Kristallfläche in allen Richtungen gleich groß ist« (S. 56), ein Ergebnis, das wohl nur durch die beträchtlichen Fehlermöglichkeiten bei der von ihm angewendeten Prüfungsmethode zu erklären ist.

2) Die von Pfaff angewendete Mesosklerometermethode, die durch drehendes Bohren zwecks Herstellung gleich tiefer Gruben in den Kristallflächen absichtlich den Richtungsunterschieden der Härte innerhalb einer Fläche auszuweichen versucht, kommt für unser Problem natürlich nicht in Frage.

3) Rosiwal, A., Verh. d. k. k. geol. Reichsanstalt, Wien 1896, 475 und 1916, 417.

auch auf das Problem der Ritzhärtenanisotropie anwendbar gemacht werden könnte. Die Schleifhärte ist ja nichts anderes als eine Summation von Ritzhärten, veranlaßt durch das Kratzen der einzelnen Schleifkörner bei gleichmäßiger Belastung des Schleifstückes. Es ist Aufgabe der folgenden Zeilen, jene Anordnungen und Versuche bekannt zu geben, die die Anwendbarkeit der Rosiwalschen Methode auf die Frage der Härteanisotropie dartun.

Die Möglichkeit, diese Versuche durchzuführen, verdanke ich dem besonderen Entgegenkommen des Herrn Prof. Dr. A. Himmelbauer, der mir bereitwilligst die Mittel seines Institutes, wie auch Untersuchungsmaterial zur Benützung überließ, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausdrücken möchte.

Arbeitsmethode und Apparat.

Die zu lösenden Hauptaufgaben waren: Einhaltung einer einzigen Schleifrichtung und möglichste Ausscheidung »persönlicher«, subjektiver Einflüsse.

Damit schien die von Rosiwal so meisterhaft geübte Handschleifmethode doch unverwendbar, da auch der sorgfältigste Beobachter den subjektiven Faktor beim Handschleifen nicht auszuschalten vermag und übrigens nicht ausgeschlossen war, daß die erwarteten oder möglichen Schleifhärtenunterschiede innerhalb der durch das Handschleifen bedingten Fehlergrenze liegen. Es wurde also ein maschineller Betrieb versucht. Da aber ein endloses, eben laufendes Band praktisch nicht verwendet werden kann, bleibt nur die Benützung einer Schleifscheibe oder eines Schleifsteines. Der Schleifstein gäbe die Möglichkeit, wirklich eine bestimmte Schleifrichtung einstellen zu können, zeigt aber anderseits die recht störende Erscheinung, daß man dabei niemals ebene Schliffe zustande bringt, sondern immer Mulden. Im Falle der Verwendung der Schleifscheibe wieder erhält man zwar tadellos ebene Schliffe, die Schleifspuren selbst sind aber bogenförmig gekrümmt. Wenn man auch durch Ausnützung der äußersten Randzone der Schleifscheibe die Krümmung so weit als möglich zu mildern trachten wird, so ist sie doch tatsächlich nicht weg zu schaffen.

Die so überaus sorgfältigen Exnerschen Untersuchungen ergaben nun zwar deutlich das Vorhandensein von Maximis und Minimis in den »Härtekurven«, aber auch, daß diese stetig ineinander übergehen. Sprunghafte Wertänderungen in Richtungen mit geringem Winkelabstand waren nie zu beobachten. Wenn also bei Verwendung einer Schleifscheibe auch nicht eine Einzelrichtung geprüft wird, sondern gleichzeitig ein

ganzer Fächer von Richtungen, die alle innerhalb jenes Winkelbereiches liegen, den die Tangenten an den Enden des längsten Bogenkratzers miteinander einschließen, so scheint doch infolge des Mangels an scharfen Unstetigkeiten in allen bisher bekannt gewordenen Härtekurven die Anwendung dieser sektorweisen Untersuchung keinen grundsätzlichen Fehler zu bedeuten. Andererseits ist es aber wesentlich, daß alle die geprüften Sektoren innerhalb der gleichen Ebene liegen, was besonders bei so vollkommen spaltbaren Mineralen, wie etwa Kalkspat, Steinsalz, Fluorit usw. schon im Hinblick auf den überaus wichtigen Zusammenhang mit dem Feinbau der einzelnen Kristall-(Spalt)fläche von größter Bedeutung schien.

Die von mir durchgeführten und noch weiter verfolgten Schleifhärtenversuche benützen deshalb eine horizontal laufende Schleifscheibe aus Stahl mit elektrischem Antrieb. Die Auflagerung des Schleifstückes erfolgt so, daß der mittlere, wirksame Radius der Scheibe etwa 7,5 cm beträgt, was bei einer Präparatbreite von rund 2 cm einem Bogen (und damit einem Tangentenwinkel) von rund 15° entspricht. Innerhalb dieses Streuwinkels von höchstens 15° wird also in Ausgleichung der in diesem Winkelbereiche liegenden verschiedenen Richtungshärten eine mittlere Schleifhärte gemessen. Immerhin gestattet selbst diese Anordnung noch die getrennte Untersuchung von 24 verschiedenen Winkelbereichen

innerhalb eines vollen Winkels und ist damit gar nicht so wenig empfindlich, als es zunächst den Anschein hat¹⁾.

Selbstverständlich wird man in gewissen Fällen die durch die Symmetrie wahrscheinlich gemachte Lage einzelner Maxima und Minima, die vielleicht nicht ganz mit dieser rohen Felderteilung in 24 Versuchsfelder zusammen stimmen, noch besonders überprüfen.

Zur Durchführung dieser Versuche wurde ein kleiner Apparat konstruiert, der die Festhaltung der Kristallfläche in jeder gewünschten Lage gegenüber der Schleifrichtung ermöglichen soll. Wie die Fig. 1 erkennen

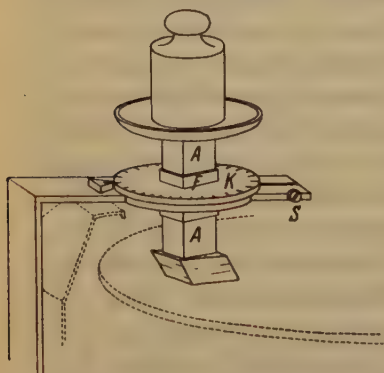


Fig. 1. Apparat zur Einstellung bestimmter Schleifrichtungen in einer Kristallfläche. (Der Schnitt durch den Schleifscheibenmantel und die Scheibe selbst sind gestrichelt eingezeichnet.)

1) Es sei daran erinnert, daß auch F. Exner seine Untersuchungen in Richtungsabständen von je 15° machte.

läßt, besteht dieser Apparat aus einem Stempel (*A*) mit quadratischem Querschnitt (2 cm Seitenlänge), der sich möglichst leicht in einer Führung (*F*) auf und ab bewegen läßt, die ihrerseits durch Vermittlung eines Teilkreises (*K*) und einer Marke die Einstellung auf bestimmte Winkel-lagen (Schleifrichtungen) gestattet. Durch Anziehen der Schraube *S* kann der Teilkreis und damit die Führung im Tragring geklemmt werden, so daß kein Verdrehen während des Schleifens möglich ist. Der ganze kleine Apparat wird durch eine fest angeschlossene Schiene an dem Mantelkasten der Schleifscheibe mittels einer Zwinge befestigt. Auf der Oberseite des Stempels wird eine kleine Schale aufgesetzt, die der Aufnahme des Druckgewichtes dient. Bisher wurde ausschließlich mit einer Belastung von einem halben Kilogramm gearbeitet¹⁾.

Der ganze Apparat ist aus Messing hergestellt, nur die untere Platte des Stempels ist aus Stahl. Auf ihr sind parallel der einen Quadratseite Linien eingeritzt, um auch bei kleineren Platten leicht jene Stellung festhalten zu können, bei der eine gut bekannte Kristallkante (z. B. eine Polkante des Spaltrhomboëders) mit einer Kante des Stempels genau parallel gerichtet ist. Endlich ist noch eine Ecke des Stempels und eine der Führungshülse besonders gekennzeichnet, um eine ständig gleichartige Einschiebung des Stempels in die Führung zu gewährleisten.

Verschiedene Versuche ergaben, daß die gewählten Ausmaße am günstigsten sind. Auch Rosiwal arbeitete hauptsächlich mit Probestücken von rund 4 cm² Schleiffläche. Kleinere Flächen sind nicht sehr vorteilhaft, besonders sind solche unter 2 cm² tunlichst zu vermeiden. Die Befestigung der Kristallplatten erfolgt am besten mit Hilfe von Kanadabalsam.

Ganz besondere Aufmerksamkeit erfordert die Zufuhr des Schleifmaterials. Der ursprünglich von Rosiwal zugrunde gelegte Toulasche Gedanke, eine gewisse Menge des Schleifmittels mit dem Mineral bis zur Unwirksamkeit zu verschleifen und den so ermittelten Schleifverlust als Härtemaß auszunützen, konnte bei der rotierenden Scheibe nicht eingehalten werden. Übrigens kam Rosiwal selbst auch später davon ab. Die Drehbewegung der Platte schleudert Schleifmaterial ab, weshalb für eine ständige, gleichmäßige Zufuhr gesorgt werden muß. Die nötige Gleichheit der Schleifbedingungen wird leicht erzielt, wenn man in bestimmter Zeit eine bestimmte Menge des Schleifmittels dem Probestück zuführt und die damit erhaltenen Abschliffmengen feststellt.

1) Genau genommen dient auch noch das Gewicht des (hohlen) Stempels und der Schale als Belastung. Jedenfalls darf man aber sagen, daß alle Versuche unter der gleichen Belastung ausgeführt werden.

Das Schleifmittel darf einerseits nicht zu grob im Korn und nicht zu hart sein, weil bei allzu derbem Angriff die Reißmöglichkeiten und damit die Fehlerquellen allzusehr ansteigen. Andererseits ist auch ein zu feines oder zu weiches Schleifmittel ungünstig, da sich dabei die Gewichtsverluste in allzu bescheidenen Grenzen bewegen. Rosiwal arbeitete bei mittleren Härtegraden mit Gewichtsverlusten von einem oder mehreren Gramm. In der Tat ist auch eine solche Abschleifmenge notwendig, da die unvermeidlichen Schwankungen in den Einzelergebnissen bei einer größeren Abschleifmenge weniger tiefgreifend einwirken als bei verhältnismäßig kleinen Abschleifmengen. Die bei den einzelnen Abschleifversuchen ermittelten Gewichtsverluste schwanken nämlich in ziemlich bedeutendem Maße. Das zwingt auch dazu, die Zahl der einer Richtung geltenden Einzelmessungen möglichst zu erhöhen.

Gerade in den hohen Abschleifmengen liegen aber die schwersten Hindernisse gegen eine sehr eingehende Ausnützung der Schleifmethode für Untersuchungen der Härteanisotropie. Es leuchtet ein, daß nur eine größere Zahl von Einzelversuchen in bestimmter Schleifrichtung zu einem einigermaßen wahrscheinlichen und verlässlichen Mittelwert für die Härte in der gemessenen Richtung vereinigt werden kann. Hierzu sollen Mineralstücke von etwa 4 cm^2 Fläche zur Verfügung stehen, die (je nach dem Härtemaß) bei jedem Versuch ein oder mehrere Gramme verlieren. Dabei muß dieses Material bestens ausgebildet sein, darf keine Baustörungen zeigen und läßt sich außerdem nur bis zu einer gewissen Plattendicke abschleifen, weil dann durch Bruch der Rest unbrauchbar wird. Die »Abfallmengen« sind also außerordentlich hoch. Rechnet man für die Untersuchung einer Richtung nur mit Schleifverlusten von etwa 50 bis 60 g, so ist leicht einzusehen, daß schon die genaue Überprüfung der Härteanisotropie einer einzelnen Fläche Materialmengen benötigen kann, die nach Kilogrammen zu begrenzen sind. Nun liefern aber nur wenige Minerale so viele und große Kristalle oder Spaltstücke, daß man nach sorgfältiger Auswahl noch genügend Material zum Verschleifen übrig behält.

Die Wägungen erfolgten auf Hundertstelgramm genau. Die Rosiwal'schen Bestimmungen von Milligramm erscheinen im Hinblick auf die Derbheit der maschinellen Schleifversuche hier durchaus unangebracht.

Die Schleifmittelzufuhr erfolgte nach dem Prinzip der Sanduhr. Ein längeres, etwa 2 cm weites Glasrohr verengt sich unten in eine kurze Düse von etwa 1 mm innere Weite. Diese Düse wird mit einem Holzspan zugesteckt. In das Rohr wird das Schleifmittel eingefüllt und durch Marken an dem Rohr ein für alle Male die Menge festgelegt, die für den

Einzelversuch zum Ausfließen kommen soll. Bei den bisherigen Versuchen wurden dazu 50 cm³ Schleifsand verwendet, die im Verlaufe von etwa 4 Minuten aus der geöffneten Düse ausfließen. Diese sehr einfache Einrichtung wird so über der Schleifscheibe befestigt, daß die Düse sowohl in der Höhe, wie auch in der Horizontalen nur ganz wenige Zentimeter vom Schleifstück entfernt ist, so daß das herunterrieselnde Schleifmaterial durch die Scheibe sofort an das Mineral herangebracht wird. Um noch außerdem die Wirkung des Schleuderns auf der Scheibe und des gleichartig wirkenden Luftstromes möglichst zu verringern, wird mit einem Verstäuber Wasser zugespritzt, so daß die fallenden Schleifkörner leichter haften und das Mineral sicherer angreifen. Es muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß sich nicht ein Häufchen des Schleifmaterials allmählich vor dem Mineral ansetzt, weil diese Ansammlung die gleichmäßige Zufuhr frischen Schleifpulvers zur Schliffläche verhindert.

Wenn auch mit aller Sorgfalt darauf geachtet wird, gleiche Mengen von Schleifmaterial in gleichen Zeiten wirksam werden zu lassen, so sind doch die Größen der angeschliffenen Flächen verschieden. Es kann darum auch in der gleichen Richtung und bei dem gleichen Schleifmaterial das Abschleifergebnis nicht bei allen Stücken gleich sein. Rosiwal zog erst im Verlaufe seiner späteren Untersuchungen die Beeinflussung der Ergebnisse durch die Verschiedenheit der Größe der angeschliffenen Fläche in Betracht. Im vorliegenden Falle wurde die einfache Annahme zugrunde gelegt, daß die Schleifverluste im einfachen Verhältnis zur Flächengröße stehen. Es ist darum unerlässlich, auch die Größe der Schliffläche zu messen und im Falle einer Änderung beim Schleifen (wenn etwa ein Spaltrhomboëder nach der Basis verschliffen würde!), diese sorgfältig in Betracht zu ziehen.

Die Härteanisotropie an der Spaltfläche des Kalkspates.

Die Anwendungsmöglichkeiten der eben beschriebenen Methode, die Schleifhärten vektoriell zu prüfen, wurde an dem bestbekannten Beispiel der Härteanisotropie, an einer Kalkspatpaltfläche, ausgeprobt. Herr Prof. Dr. A. Himmelbauer stellte mir hierfür in dankenswertester Weise schöne, fast durchsichtige Spaltstücke des Kalkspates von Rotgülden zur Verfügung. So reichlich die gebotenen Mengen schienen, stellte sich doch bald heraus, daß die Auswahl einwandfreier Spaltstücke recht schwierig war. Wie so häufig, zeigte nämlich auch dieses Material reichliche Ausbildung von Druckwillingen, die natürlich ausgeschaltet bleiben mußten, um eine Fälschung der Kohäsionsverhältnisse zu vermeiden.

War schon dadurch die Materialmenge in unangenehmer Weise verringert, so war auch noch der »Abfall« bei der Herstellung der Probestückchen ziemlich bedeutend. Die sehr schöne Spaltbarkeit brachte es mit sich, daß bei dem Zerteilen oft das Material in ganz kleine Stückchen zerfiel, die für den Schleifzweck nicht mehr groß genug waren. Die vollkommene Spaltbarkeit verdarb auch sonst ziemlich viele Versuche. Infolge vorgebildeter Spaltflächen wurden öfters ganze Stücke während des Schleifens abgerissen, wodurch natürlich dieser jeweilige Versuch unbrauchbar wurde. Auch konnte ein Stück nicht allzu oft benützt werden, weil es infolge der fortgesetzten Schleiferschütterung manchmal ganz unvermutet zerfiel. Andererseits war es natürlich wünschenswert, möglichst viele Versuche am gleichen Stück zu machen. Das Aufkitten, Loslösen, Wägen, Wiederaufkitten usw. bedeutet aber eine nicht geringe mechanische Beanspruchung des Stückes (vom Schleifen ganz abgesehen!), so daß es begreiflich ist, wenn der so vorzüglich spaltende Kalkspat derartige Behandlungen nur wenige Male ungestört zuläßt. Aus diesen Gründen konnte auch nicht mehr weiter geschliffen werden, wenn die Platte nur mehr $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ cm dick war, da sie sonst bei weiterem Schleifen unfehlbar zerfiel.

Alle diese Umstände, wie auch eine große Reihe von Fehlversuchen, die unterliefen, ehe die Methode praktisch völlig durchgearbeitet war, brachten es mit sich, daß nur wenig messungsfähiges Material übrig blieb. Leider besteht auch keine Möglichkeit, neues Material gleicher Herkunft und Güte hinzu zu gewinnen, so daß für den Kalkspat vorläufig nur jene Ergebnisse übrig bleiben, die im folgenden niedergelegt sind. Immerhin genügen sie wohl, um die Verwendbarkeit und Empfindlichkeit der Schleifmethode darzutun.

Um das Reißen der Stücke durch Anwendung zu derber Schleifbehelfe zu vermeiden, wurde als Schleifmittel sog. »Seesand« (ziemlich reiner Quarzsand) verwendet. Durch Benützung eines 40-Siebes wurde die obere Körnergröße festgelegt.

Während anfangs für die einzelne Schleifrichtung 10 und mehr Versuche durchgeführt wurden, zwang die rasche Abnahme des Untersuchungsmaterials bald dazu, sich mit Versuchsreihen von 5—6 Schliffen in einer Richtung zu begnügen, und außerdem, die Zahl der Richtungen auf 8 (die Hauptrichtungen der Windrose) zu beschränken.

Die folgenden Angaben sind also leider nicht durchaus gleichwertig und zureichend. Um so bemerkenswerter sind aber dann die auch schon hier auffallenden Gesetzmäßigkeiten in der Schleifhärtenanisotropie.

Der Deutlichkeit halber sei gestattet, alle die in gleicher Weise der Spaltfläche angehörigen, untersuchten Richtungen nach der Windrose

anzugeben, wobei die Richtung zur Polecke als die *N*-Richtung bezeichnet wird. Die in der folgenden Tabelle angeführten Zahlen geben die Mittelwerte der für 1 cm^2 Schlifffläche »reduzierten Gewichtsverluste«. Eigentlich sollten zur Bestimmung der Härte nun die entsprechenden Volumsverluste und die daraus folgenden absoluten Härten nach Rosiwal berechnet werden. Da es sich aber im vorliegenden Falle nur um den Vergleich von Härten an demselben Mineral und sogar innerhalb derselben Fläche handelt, genügt es, die Härte (in einem willkürlichen Maßstabe) einfach als reziprok zum Gewichtsverlust anzusehen. Diesem Gedankengang entsprechen in der folgenden Tabelle die Zahlen, die unter »relative Härte« angeführt sind.

Tabelle I.

Richtung	<i>N</i>	<i>NO</i>	<i>O</i>	<i>SO</i>	<i>S</i>	<i>SW</i>	<i>W</i>	<i>NW</i>
Reduz. Gew.-Verlust ¹⁾ (f. 1 cm^2 in Gramm)	0,942	1,049	0,576	0,986	0,580	0,982	0,598	0,983
Relative Härte . .	1,061	0,954	1,735	1,013	1,724	1,018	1,672	1,016

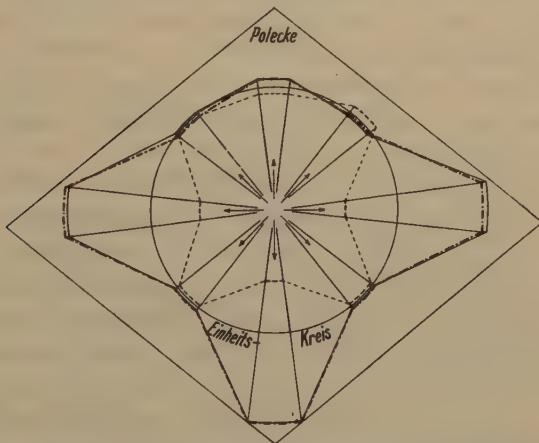


Fig. 2. Die Härteunterschiede in der Spaltfläche des Kalkspates.

- Kurve der für 1 cm^2 »reduzierten Gewichtsverluste«,
- Kurve der »relativen Härte«,
- - - - - nach der Symmetrie idealisierte Mittelwertskurve der relativen Härte.

Rascher und sicherer noch als diese Tabelle gewährt die Fig. 2 einen Einblick in die Verhältnisse. Entsprechend der bogenförmigen Schleif-

1) Die hier angeführte dritte Dezimale bedeutet gegenüber den auf Centigramm ausgeführten Messungen natürlich nur einen Rechnungswert bei der Bestimmung der Mittelwerte.

spurrichtung ist in dieser Abbildung für jede Richtung der Windrose ein 45° -hältiger Vektorenfächer eingezeichnet, innerhalb dessen sich mit dieser Methode keine weiteren Unterschiede angeben lassen.

Schon in diesen ersten Versuchen wird die einfach-symmetrische Gestalt der Härtekurve auf der Spaltfläche des Kalkspates durchaus deutlich. Nimmt man an, daß schon diese Versuche die einfache Flächensymmetrie bestätigen, so läßt sich auch die Größe der Fehlergrenze überblicken. Während *SO* und *SW* nur ganz geringfügig differieren, beträgt bei Vergleich von *O* und *W* die Fehlergrenze $\pm 0,011$ g, d. i. rund 2% und bei Vergleich von *NO* und *NW* $\pm 0,033$ g, d. i. etwa 3,3% der Durchschnittszahl. Es sind also selbst in diesem ungünstigsten Falle die Fehlergrenzen nicht so weit gesteckt, als es zunächst schien. Damit gewinnt man die Berechtigung, die Ergebnisse der Untersuchungen in symmetrisch liegenden Richtungen zu Mittelwerten zu vereinigen. Dann ergeben sich folgende Zahlenwerte:

Tabelle II.

Richtung	<i>N</i>	<i>NO = NW</i>	<i>O = W</i>	<i>SO = SW</i>	<i>S</i>
Reduz. Gew.-Verluste (f. 1 cm ² in Gramm) . .	0,942	1,016	0,587	0,984	0,580
Relative Härte	1,061	0,985	1,704	1,013	1,724

Die letzte Zahlenreihe ist in Fig. 2 strichpunktirt kenntlich gemacht.

Um auch über die Schwankungen der Einzelmessungen ein Bild zu gewinnen, sei eine 5gliedrige Messungsreihe ausführlich angegeben. Das 3,42 cm² messende Spaltstück verlor in 5 Messungen: 1,94 g, 1,83 g, 2,01 g, 2,05 g, 2,09 g, was einem auf 1 cm² reduzierten Schleifverlust von: 0,567 g, 0,535 g, 0,587 g, 0,600 g, 0,611 g und daraus einem mittleren Schleifverlust von 0,580 g entspricht. Hier sind die Fehlergrenzen etwa + 5% und - 8%, bewegen sich also noch in erträglichen Maßen.

Neben der Schwankungsweite der Einzelversuche am gleichen Stück ist noch von Interesse, wie sich die Werte verschiedenen großer Stücke bei Reduktion auf 1 cm² Schleiffläche verhalten. Hierzu seien wieder zwei 5gliedrige Messungsreihen angegeben. Die erste Reihe hatte bei einer Fläche von 4,25 cm² einen mittleren »reduzierten Gewichtsverlust« von 0,589 g, die Reihe mit einer Schleiffläche von 2,86 cm² lieferte entsprechend 0,606 g. Hier ist also die Fehlergrenze rund $\pm 2\%$.

Im Vergleich zu den Fehlerweiten der Einzelversuche, bzw. des Vergleiches von Versuchen mit verschiedenen Flächengrößen sind die Unstimmigkeiten der gleichartigen Werte beiderseits der Symmetrie-

ebene so gering, daß sie durchaus innerhalb der beobachteten Abweichungsgrößen liegen. Man kann also schon an den vorliegenden, bescheidenen Versuchen den tatsächlichen Zusammenhang zwischen Härtegröße und Flächensymmetrie feststellen.

Auffallend stark sind die Härteunterschiede in der kurzen Diagonale. Das Verhältnis der Härten in den Richtungen von und zu der Polecke ist etwa 5:8. In der langen Diagonale waren in beiden Richtungen die Abschleifmengen ziemlich klein, also die Härte recht bedeutend. Sehr bezeichnend verhalten sich die Zwischenrichtungen, die man roh angenähert als parallel zu den Spuren der anderen Spaltebenen bezeichnen kann. Auch hier ist ein, wenn auch geringer Härteunterschied in Richtung und Gegenrichtung zu verzeichnen, wobei wieder, wie in der kurzen Diagonale, die Richtungen in der Nachbarschaft der Polecke sich gegenüber den Gegenrichtungen als weicher erweisen.

Es ist interessant, die geschilderten Verhältnisse mit den Ergebnissen der Pfaffschen schabend-hobelnden Prüfungsmethode zu vergleichen¹⁾. Auch damals wurden die gleichen 8 Richtungen untersucht (die beiden Diagonalen der Spaltfläche und die Richtungen parallel den Kanten). Qualitativ sind die Erfolge durchaus dieselben. Die »kleinste Härte« liegt in der *N*-Richtung und die Härten in *NO* und *NW* kommen dieser am nächsten. Pfaffs Unterschiede der Härtezahlen sind allerdings entsprechend der Art seiner Untersuchung viel größer.

Man fühlt sich versucht, die »Erklärung« dieser Härteanisotropie, wie sie schon Huyghens gab, als durchaus zutreffend anzunehmen und gleichartig gebauten Körpern die gleichen oder gleichartige Härteverhältnisse zuzuschreiben. Aus diesem Gedanken heraus, wie auch wegen des Umstandes, daß sich gutes, spätkristallines Dolomitmaterial meist frei von den sehr störenden Drucklamellen zeigt, wurden am Dolomit Versuche in Gang gesetzt, über die später gesondert berichtet werden soll. Es mag nur gleich hier bemerkt werden, daß hierbei wesentlich andere Härteanisotropien beobachtet werden, daß sich demnach in Härtefragen kein Analogieschluß vom Kalkspat auf den Dolomit ziehen läßt. Die Härte muß daher außer von der Spaltbarkeit auch noch von ganz anderen Kohäsionsfaktoren beeinflusst werden.

1) Pfaff, S.-B., Bayr. Akad. Wiss. 55 (1883) 372. Vgl. die ausführliche Wiedergabe der Untersuchungen in Hintzes Handbuch d. Mineralogie, I, 2837.

Zusammenfassung.

Es wird ein kleiner Apparat¹⁾ beschrieben, mit dessen Hilfe unter Benützung einer rotierenden Schleifscheibe die Rosiwalsche Methode der Bestimmung von Schleifhärten auf die Untersuchung der Härteverhältnisse in bestimmten Richtungen (Vektoren) innerhalb einer Kristallfläche erweitert werden kann.

Versuche am Kalkspat beweisen die Verwendbarkeit der Methode gerichteter Schleifhärtenbestimmung und geben eine Härteverteilung, die mit den Pfaffschen Untersuchungen im wesentlichen übereinstimmt.

1) Der Apparat wurde von der Fabrik f. Vermessungsinstrumente, Rud. u. Aug. Rost, Wien XV, ausgeführt.

Eingegangen am 2. Juli 1934.

Anwendung der J. Leonhardtschen Methode zur Orientierung von Lauediagrammen bei unbekannter Kristallage auf die Untersuchung der Phosphornickeisen-Einlagerung im Kamazit.

Von

W. Borchert und J. Ehlers in Kiel.

(Mit 4 Textfiguren.)

Bei fortschreitender Erweiterung des Anwendungsbereichs röntgenographischer Arbeitsmethoden tritt immer mehr die Notwendigkeit hervor, Lauediagramme bei unbekannter Kristallage zu orientieren und indizieren. Viele Beispiele dieser Art bringt die Meteoritenforschung. So hat seit langer Zeit das Problem der Phosphornickeisen-Einlagerung im Kamazit nach den sonst üblichen kristallographischen Untersuchungsmethoden keine befriedigende Lösung gefunden. Im Zusammenhang mit Untersuchungen am Meteoreisen von San Martin, das an anderer Stelle beschrieben werden wird, sind wir auch auf diese Frage gestoßen. Wir haben uns zur Bestimmung der Einlagerungsfläche der von J. Leonhardt im Jahre 1927 angegebenen Methode bedient¹⁾.

Wegen der vielseitigen praktischen Bedeutung dieser Methode scheint es angebracht, das Wesentliche noch einmal kurz hervorzuheben. Der Grundgedanke der J. Leonhardtschen Methode ist der, daß auf zwanglosem Wege nach Übertragung des Lauephotogramms in eine der bekannten kristallographischen Projektionsarten die Zonenschnittpunkte gesucht und identifiziert werden. Für diesen Zweck ist wegen der Übersichtlichkeit im folgenden die gnomonische Projektion gewählt worden.

Das Lauediagramm wird mit dem gnomonischen Lineal in die gnomonische Projektion übertragen. Da hier die Flächenpole einer Zone auf Geraden liegen, zieht man durch möglichst viele Punkte Zonengeraden, die sich in einigen Zonenschnittpunkten zu Geradenbüscheln häufen, wie Fig. 4 deutlich erkennen läßt. Ausgehend von der Tatsache, daß sich diese sich besonders hervorhebenden Zonenschnittpunkte als niedrig indizierte Flächen bezeichnen lassen, werden die Winkel zwischen diesen Flächen bestimmt und mit den theoretisch berechneten verglichen. Für die ein-

1) Leonhardt, J., Die morphologischen und strukturellen Verhältnisse der Meteoreisen im Zusammenhang mit ihrem Entwicklungsgang. (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. BBd. 58A, 192.) Vortragsreferat: Fortschr. d. Min. 12 (1927) 52.

zelenen Zonen sind bestimmte Winkelfolgen charakteristisch. Die Winkelbestimmung in der gnomonischen Projektion kann, je nachdem ob man gewohnt ist, in der Projektion Winkel oder Strecken abzulesen, mit dem räumlichen oder ebenen Kosinussatz durchgeführt werden:

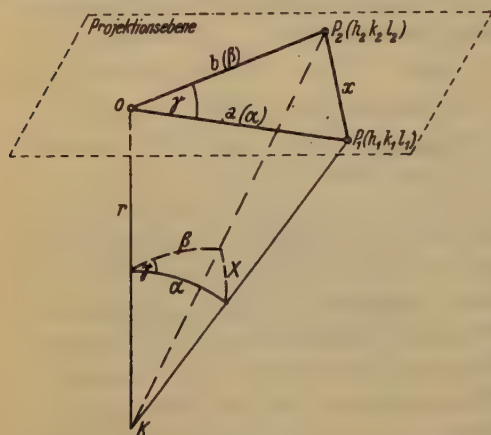


Fig. 1.

In Fig. 1 ist r der Abstand zwischen dem Präparat und der Platte. P_1 und P_2 stellen zwei Zonenschnittpunkte dar, deren Abstände a und b von dem Projektionsmittelpunkt O in der Projektionsebene direkt gemessen werden können; a und β sind die im Winkelmaß angegebenen Abstände. x ist der Abstand zwischen den Zonenschnittpunkten und X der Winkel zwischen den zugehörigen Flächen $(h_1 k_1 l_1)$

und $(h_2 k_2 l_2)$. γ erscheint in der Projektionsmitte winkeltreu. Aus dem Dreieck $K P_1 P_2$ ergibt sich mit dem ebenen Kosinussatz:

$$\cos X = \frac{a^2 + b^2 + 2r^2 - x^2}{2 \cdot \sqrt{a^2 + r^2} \cdot \sqrt{b^2 + r^2}}$$

oder durch Anwendung des räumlichen Kosinussatzes:

$$\cos X = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta \cos \gamma.$$

Auf diese Weise bestimmt man möglichst viele solcher Winkel, die andererseits aus den kristallographischen Konstanten als Winkel zwischen niedrig indizierten Flächen leicht wiederzufinden sind. Hat man so für einige Zonenschnittpunkte die Indizes bestimmt, ergeben sich die weiteren aus den allgemeinen Zonenbeziehungen. An diesen neugefundenen Indizes kann man durch Winkelvergleich eine Kontrolle vornehmen. Dies wird so lange fortgesetzt, bis die Indizierung eindeutig ist. Weiterhin prüft sich die Auswertung dadurch von selbst, daß die auftretenden Lauepunkte mit Indizes versehen werden müssen, die den Strukturgesetzen genügen. — Wird auf eine kristallographische Fläche senkrecht geleuchtet, so muß der Projektionsmittelpunkt das Symbol dieser Fläche erhalten. Im anderen Fall läßt sich die Winkelabweichung durch Berechnung bestimmen.

An Stelle der gnomonischen Projektion kann man auch die stereographische wählen. Man überträgt das Lauebild ins Wulffsche Netz, zieht die Zonenkreise und verfährt im übrigen analog wie bei der gnomonischen Projektion. Erwähnt sei noch, daß die Methode auch zur Auswertung zurückreflektierter Diagramme anwendbar ist. Auf die auch von J. Leonhardt angegebene Erweiterung des Verfahrens zur Prüfung auf Zwillingsbildung brauchen wir hier nicht weiter einzugehen.

Bei unserer Untersuchung der plattenförmigen Phosphornickeleisen-Einlagerungen im Kamazit beim Meteoriten von San Martin wurden die für die Orientierungsbestimmung benötigten Präparate in folgender Weise hergestellt: Kleine quadratische Stäbe von etwa 0,5 cm Kantenlänge wurden aus dem Kamazit des Meteoritens herausgeschnitten; sie ließen sich leicht nach den Einlagerungsflächen spalten. Parallel zu diesen Flächen, auf denen sich die Schreibersiteinlagerungen als dünne, bräunlich glänzende Beläge abheben, wurden kleine Platten herausgeschnitten. Bei den Laueaufnahmen stand der Primärstrahl senkrecht zur Einlagerungsfläche. In der angegebenen Weise wurden Laueaufnahmen von 16 Präparaten hergestellt. Einige waren für unseren Zweck nicht brauchbar, da die zugehörigen Präparate durch die Beanspruchung beim Trennen deformiert worden waren und die Lauebilder starken Asterismus zeigten. Die restlichen Aufnahmen stimmten in der Anordnung der Interferenzflecke bis auf geringfügige Unterschiede überein. Drei von den Laueaufnahmen, die geringe Abweichungen voneinander zu haben schienen, wurden nach der Methode von J. Leonhardt durchindiziert.

Die Fig. 2 zeigt eine von den ausgewerteten Laueaufnahmen, deren gnomonische Projektion Fig. 4 wiedergibt. In der gnomonischen Figur stellen die kleinen Kreise die aus dem Diagramm übertragenen Lauepunkte dar. Die Zeichnung läßt deutlich erkennen, wie niedrig indizierte Flächen als besondere Zonenschnittpunkte hervortreten, in denen sich die Zonen zu Geradenbüscheln häufen. Obgleich der Abbildungsbereich des Lauediagramms beschränkt ist, treten die nach außen fallenden Punkte im Innern der gnomonischen Projektion als wichtige Zonenschnittpunkte auf und lassen sich leicht indizieren.

Bei der Durchindizierung der drei genannten Diagramme zeigte sich, daß der Projektionsmittelpunkt mit ganz geringen Abweichungen, die dadurch veranlaßt waren, daß die zu untersuchende Fläche nicht immer genau senkrecht durchleuchtet wurde, stets mit einer Fläche {221} zusammenfällt.

Die Einlagerung des Phosphornickeleisens im Kamazit erfolgt beim Meteoriten von San Martin also nach der Kamazitfläche (221). Man

kommt somit bei der Deutung des Einlagerungsgesetzes mit den Flächen einer einzigen, bisher übrigens noch nicht beachteten kristallographischen Form aus.

Nach der oben genannten Methode wurden an dem von F. Heide untersuchten Hexaedrit von Cerros del Buei Muerto¹⁾, von dem eine Platte von der Firma F. Krantz bezogen worden war, Vergleichsmessungen durchgeführt. Wieder wurden kleine Platten parallel den Einlagerungsflächen isoliert. Die Laueaufnahmen, von denen Fig. 3 eine wiedergibt, sowie die Übertragung in die gnomonische Projektion ergaben auch in diesen Fällen eine Einlagerung der Schreibersite nach {221}.

Nachdem auf röntgenographischem Wege die Einlagerungsfläche bestimmt war, erschien es angebracht, an die früheren Untersuchungsmethoden anzuknüpfen. An verschiedenen Spaltstücken, die aus dem Meteoriten von San Martin nach oben angegebener Weise hergestellt worden waren, wurden mit dem Goniometer die Winkel der auftretenden Absonderungsebenen zueinander gemessen. Alle Winkel ließen sich als solche zwischen den Flächen der Form {221} deuten. In Tabelle I sind die Winkel einander gegenübergestellt:

Tabelle I.

berechnete Winkel	berechnete Häufigkeit	beobachtete Winkel	beobachtete Häufigkeit
90°	8	90°	sehr häufig
83° 39' (96° 21')	4	83° 42'	
63 37 (116 23)	8	63 35	sehr häufig
38 57 (141 3)	1	38 48	häufig
27 17 (152 43)	2	27 25	

Die Goniometermessungen stehen in vollständiger Übereinstimmung mit dem röntgenographisch bestimmten Einlagerungsgesetz. Wie die Erfahrung gezeigt hat, wäre die Bestimmung auf goniometrischem Wege allein nicht möglich gewesen, weil man aus gittergeometrischen Gründen nicht auf die Form {221} als Einlagerungsfläche gekommen wäre. Man könnte daran denken, daß auch die echte Spaltfläche {100} Phosphornickeleisenbelag haben könnte; aus unseren Beobachtungen ergeben sich aber keine Anhaltspunkte dafür.

Die gleiche röntgenographische Orientierungsmethode wurde bei der Bestimmung einer am Meteoriten von San Martin vorhandenen Schnittfläche angewandt. Diese Fläche wurde angeätzt, und es traten auf ihr

1) Heide, F., Herschkowitsch, E., und Preuß, E., Ein neuer Hexaedrit von Cerros del Buei Muerto, Chile. (Chem. d. Erde 7 (1932) 483.)

Scharen von Neumannschen Linien und von Schreibersitspuren hervor, die sich nun leicht kristallographisch deuten ließen. Zur Lagebestimmung der Schnittfläche wurden dünne Platten, die parallel der Schnittfläche geschnitten waren, senkrecht durchleuchtet. Das Lauebild konnte wie bei dem ersten Beispiel orientiert und die Lage der Schnittfläche angegeben werden. Die Fläche liegt in der Zone $[011]$ und ist um 5° von der Fläche (122) nach der Fläche (011) geneigt. Da die Schnittfläche zufällig in der Nähe einer Fläche der Form $\{221\}$ liegt, müßte eine Schar von Schreibersiteinlagerungen fast parallel zu ihr verlaufen. Das Ätzbild der Schnittfläche ließ nun erwartungsgemäß eine solche Schar deutlich hervortreten.

Die stereographische Projektion eines kubischen Kristalls wurde so gewälzt, daß die Schnittfläche Projektionsebene wurde. Die verschiedenen Spuren der Einlagerungen, die sich aus dem Ätzbild ergaben, wurden in der richtigen Orientierung in diese Projektion eingetragen. Es wurden dann die Pole der Flächen gesucht, die diese Spuren zu erklären vermögen. Für die drei vorhandenen Scharen von Neumannschen Linien wurden Flächenpole gefunden, die zur Form $\{211\}$ gehören in Übereinstimmung mit bekannten Vorstellungen¹⁾. Bei den sechs Spuren der Schreibersiteinlagerungen ergab sich wiederum das Gesetz nach (221).

Auch bei dem Meteoriten von Cerros del Buei Muerto konnten wir die Einlagerungen, die auf dem Ätzbild der Schnittfläche hervortreten, auf dem letztgenannten Wege bestimmen. Bei den Neumannschen Linien tritt nur eine Schar deutlich hervor, und diese ist auch hier als Spur der Fläche (211) zu erkennen. Bei den zahlreich vorhandenen Schreibersitscharen läßt sich das von uns röntgenographisch bestimmte Einlagerungsgesetz nochmals feststellen.

Es wurde noch versucht, das Einlagerungsgesetz mit den zur Zeit herrschenden gittergeometrischen Vorstellungen in Zusammenhang zu bringen. Eine befriedigende Übereinstimmung konnte nicht gefunden werden. Endgültige Schlüsse sollen zurückgestellt werden bis zur Aufindung auch der Einzelheiten bezüglich der Verwachsung, die nach der gleichen Methode gesucht werden müßten. Von uns ist schon versucht worden, in dieser Richtung Feststellungen zu machen. Die Präparate wurden so ausgewählt, daß beim starken Anätzen die Schreibersitplatten aus dem Kamazit hervortraten. Bei den Laueaufnahmen wurde zunächst durch den Kamazit geleuchtet. Dann wurde das Präparat parallel verschoben, und es wurde versucht, eine Aufnahme vom Schreibersit allein

1) Cohen, E., Meteoritenkunde. Bd. 1.

oder beiden Substanzen zusammen zu erhalten. Wegen der zu geringen Dicke und der noch ungeklärten inneren Beschaffenheit der Schreibersitplättchen konnte aber noch kein eindeutiges Resultat erzielt werden.

Zusammenfassung.

Nach einer kurzen Charakterisierung der von J. Leonhardt angegebenen Methode zur Indizierung von Lauediagrammen bei unbekannter Kristallage wird dieses Verfahren angewandt auf die Orientierungsbestimmung der plattenförmigen Phosphornickeisen-Einlagerungen im Kamazit. Es ergab sich das nach den bisherigen Beobachtungen und Vorstellungen unerwartete Gesetz der Einlagerung nach den Flächen {221} des Kamazitkristalls. Die Orientierungs- und Einlagerungsbestimmungen wurden an den Meteoreisen von San Martin und von Cerros del Buei Muerto durchgeführt.

Es sei uns erlaubt, Herrn Prof. Dr. J. Leonhardt für seine Anregungen und sein stetes Interesse aufrichtig zu danken.

Kiel, August 1934.

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität.

Eingegangen den 30. August 1934.

Gold-Kupferlegierungen, insbesondere bei hohen Temperaturen.

Von

L. Vegard und Arne Kloster.

(Mit 9 Textfiguren.)

§ 1. Zweck der Untersuchung.

Das System Gold-Kupfer ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Kirchner (1), Lange (2), Johansson und Linde (3), Vegard und Dale (4) und Van Arkel und Basart (5), finden eine Änderung der Kantenlänge des Elementarwürfels, welche annähernd dem Additivitätsgesetze entspricht; jedoch so daß die Seitenlängen etwas größer als die nach dem Additivitätsgesetz berechneten ausfallen.

Dagegen findet Bain (6) größere Abweichungen, und zwar in entgegengesetzter Richtung, welche durch Vegard und Dale (4) durch die Bildung von Metallverbindungen wie ($CuAu$) oder (Cu_3Au) erklärt wurden.

Härte und Leitfähigkeitsmessungen, die von Kurnakow und Mitarbeitern ausgeführt wurden, haben auf das Vorhandensein von Metallverbindungen im System $Au-Cu$ gedeutet. Die Struktur und das Existenzgebiet der Metallverbindungen Cu_3Au und $CuAu$ sind von Johansson, Linde und Borelius (7) eingehend untersucht worden. Nach ihrem Zustandsdiagramm sind die erwähnten Metallverbindungen nur unterhalb gewisser Temperaturen mit regelmäßiger Atomanordnung beständig. Oberhalb dieser Temperaturen bilden sich gewöhnliche Mischkristalle mit unregelmäßiger Atomanordnung. Die Umwandlungspunkte besitzen einen Hystereseeffekt, sind also nicht scharf definiert. Sie liegen für die beiden Verbindungen in der Nähe von $400^\circ C$.

Untersuchen wir demnach das System $CuAu$ oberhalb den Umwandlungstemperaturen (z. B. bei einer Temperatur höher als $425^\circ C$), so sollte man für die ganze Mischungsreihe wahre Mischkristallbildung mit ungeordneter Atomverteilung erhalten.

Es stellt sich nun die wichtige Frage, ob in diesem Gebiete, wo die Metallverbindungen keinen störenden Einfluß haben können, das Additivitätsgesetz erfüllt ist, oder ob auch hier Abweichungen vorhanden sind.

Die Beantwortung dieser Frage bildet das Hauptziel dieser Untersuchungen, die darin bestehen mit Hilfe einer Präzisions-Röntgenkamera die Abhängigkeit der Gitterdimensionen von der Zusammensetzung bei einer Temperatur oberhalb $425^\circ C$ genau festzustellen. Außerdem haben wir zum Vergleich auch einige Aufnahmen bei Zimmertemperatur gemacht.

§ 2. Die Apparatur.

Für die Untersuchungen wurde eine Kamera benutzt, welche hier im Institut gebaut und geeicht wurde. Die Kamera war nach Seemann-Bohlins (10, 11) Methode konstruiert, welche das Braggsche Fokussierungsprinzip benützt, um —

ohne allzulange Exponierung — scharfe Röntgenphotogramme großer Dispersion zu erhalten.

Ein weiteres Vorbild für die Kamera war jene von Phragmèn für große Ablenkungswinkel und entsprechend große Dispersion gebaute. Phragmèn (12) hat seine Kamera für genaue Kantenlängenbestimmungen bei Heizung der Probe benutzt.

Fig. 1 und 2 zeigen die Konstruktion der Kamera. Fig. 1 ist ein horizontaler Schnitt durch die Kamera, die Schnittfläche ist $\beta-\beta$ in Fig. 2, Blickrichtung von oben nach unten. Fig. 2 ist ein vertikaler Schnitt nach der Fläche $a-a$ in der durch die Pfeile ange deuteten Richtung.

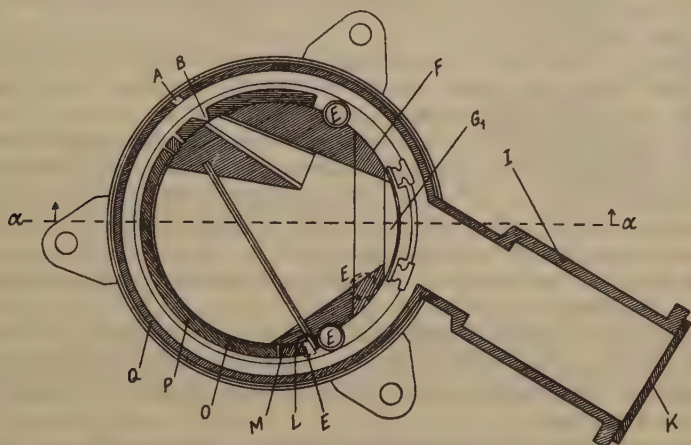


Fig. 1.

Die Materialprobe kann mit elektrischem Strom geheizt werden und wird mit Hilfe des Saponitstückes F elektrisch isoliert aufgestellt. Die Kamera wurde von einer Metallkappe Q umgeben, so daß sie evakuiert werden konnte. Dies war notwendig, um einen zu großen Wärmeverlust und eine schädliche Oxydation der Probe zu verhindern.

Man muß genau beachten, daß der Spalt B , die Materialprobe und der Film O auf derselben Zylinderfläche liegen. Film und Spalt liegen beide gegen die zwei dicken Messingplatten R an. Die Materialprobe, der eine passende Form gegeben wird, kann gegen die Messingstücke G_1 und G_2 anliegen, diese sind auf dem Saponit festgeschraubt. Durch vorsichtige Feindrehung beim Zusammensetzen hat man dafür zu sorgen, daß O , B , G_1 und G_2 genau auf derselben Zylinderfläche liegen. Außer gegen G_1 und G_2 kann die Materialprobe auch gegen das Messingstück G_3 anliegen, das mit der übrigen

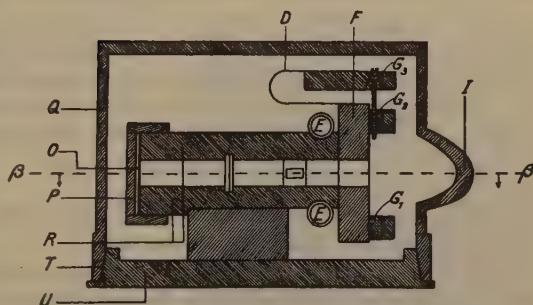


Fig. 2.

Kamera mittels der Heizung mit G_1 und G_3 befestigt wird, so daß es immer in einer durch die elastische Aufhängung von G_3 verursachten Spannung gehalten wird.

Der Film O wird mit einem Deckel P , dessen innere Fläche mit Samt ausgekleidet ist, befestigt. Eine Messingfeder wird über den Deckel gespannt und gibt ihm die richtige Lage. Um die Lage des Films im Verhältnis zur Kamera festzulegen, ist eine kleine Stahlplatte M an die Messingleiste L gelötet. Der Film kann ein bißchen unter L gesteckt werden. Wenn Film und Deckel eingesetzt sind, kann man mit einer Nadel, die gegen die Platte M anliegt, einen kleinen Riß auf dem Film anbringen.

Der Spalt wird von zwei regulierbaren gut geschliffenen Spaltemessern aus Messing gebildet.

Wegen des Films war es notwendig, die Kamera während der Heizung der Probe durch strömendes Wasser abzukühlen. Der Wasserstrom wurde durch E eingeleitet und durch die Grundplatte geführt.

Die elektrischen Leitungen für Stromzuführung an die Materialprobe sind in Ebonitisolation durch die Grundplatte vakuumdicht geführt. Die eine geht zu einer Polklemme unter G_1 , die andere geht dem Saponitstück F entlang nach einer Polklemme neben der Stahlfeder D . Zwei Rohre zu den Leitungsfäden des Thermoelementes führen durch die Grundplatte.

Die Kappe Q , welche die Kamera umgibt, wird mit der Grundplatte mit einem Schliff T verbunden.

Die primären Röntgenstrahlen gehen durch eine kreisförmige Öffnung A , Fig. 1 in der Kappenwand, die mittels einer Aluminiumfolie verschlossen ist, bis zum Spalte B . Weiter ist die Kappe mit einem Rohr versehen, durch welches sie evakuiert werden kann.

Zum Auspumpen der Kamera wurde dasselbe Pumpensystem wie für das Röntgenrohr benutzt. Während der Exponierung stand die Kamera in offener Verbindung mit der Pumpe, wobei der Druck in der Kamera konstant gleich dem Druck im Rohre gehalten wurde.

Als Strahlenquelle diente ein etwas modifiziertes Hadding-Siegbahnrohre mit Kupferantikathode, das mit Rücksicht auf die benutzte Kamera gebaut war.

In dieser Arbeit ist die, von Erling Odde früher mit $NaCl$ ausgeführte Eichung benutzt. Er findet für die Ablenkungswinkel den Ausdruck:

$$\phi = 51,75 + 3,4136 l.$$

l ist der Abstand in cm von dem auf dem Film angebrachten festen Riß bis zur nächstliegenden Kante der betreffenden Linien.

Die größte Schwierigkeit war, eine zweckmäßige Methode für die Heizung der Probe auf die notwendige hohe Temperatur zu finden. Die von Phragmén bei seinen Untersuchungen benutzte Methode war unbrauchbar bei dieser Untersuchung. Er walzte nämlich seine Proben zu 0,4 mm dicken und 6 mm breiten Folien aus und diese konnten direkt mit elektrischem Strom geheizt werden. Dies war möglich, weil die von ihm untersuchten Legierungen einen ziemlich großen Widerstand aufwiesen und nur bis etwa 300° geheizt wurden.

Die Gold-Kupferlegierungen haben indessen einen sehr geringen spezifischen Widerstand, und da sie außerdem bis zu einer Temperatur von etwa 500° geheizt werden sollten, war eine direkte Heizung mit Stromdurchgang praktisch nicht durchführbar.

Phragmen konnte außerdem kein Thermoelement an die dünnen Folien löten, er mußte es vielmehr durch ein Loch in der Folie in losen Kontakt mit der Probe bringen; dadurch wurde die Temperaturmessung ziemlich unsicher.

Die erste Anordnung, die versucht wurde, ist die in Fig. 3 gezeigte.

Dem Metall, das untersucht werden sollte, wurde die Form einer kleinen Platte, 1×1 cm im Quadrat und 0,1 cm Dicke gegeben. *A*, Fig. 3. An diese wurden dann mit einer Punktschweißmaschine zwei 2 mm breite und 0,2 mm dicke Widerstandsstreifen, *S*, geschweißt. An beiden Enden der Streifen wurden in gleicher Weise zwei Kupferplatten *B* — von derselben Dicke wie die Probe — geschweißt, so daß — wenn die Platten *B* in der Kamera gegen die Messingstücken G_1 und G_2 festgespannt wurden — die Probe dem Spalt gerade gegenüber stand. Der Probe und den Platten wurde allen die Krümmung gegeben, die dem Radius der Kamera entsprach. Auf die Rückseite der Probe konnte dann ein Thermoelement, *T*, wie in der Figur angedeutet, angelötet werden.

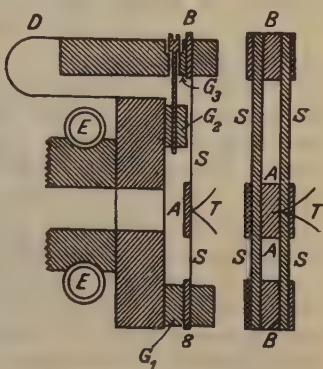


Fig. 3.

Es erwies sich indessen als unmöglich, die Probe in die richtige Lage in der Kamera zu bringen, weil sie wegen unvermeidlicher Spannungen in den Widerstandsstreifen aus dieser Lage gedreht wurde. Der Widerstand in den Streifen war außerdem so, daß man ziemlich große Stromstärke verwenden mußte, um genügend hohe Temperaturen zu erreichen.

Die Anordnung, die sich zuletzt brauchbar zeigte und benutzt wurde, war die in Fig. 4 und Fig. 5 gezeigte.

Zwei Messingstücke *A* wurden so gedreht, daß die innere Seite dieselbe Krümmung bekam wie die Peripherie der Kamera. An der unteren Kante jedes Messingstückes

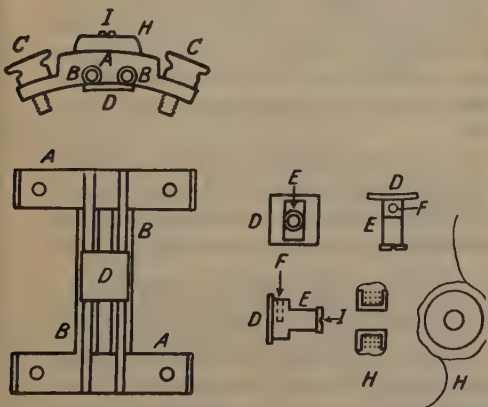


Fig. 4.

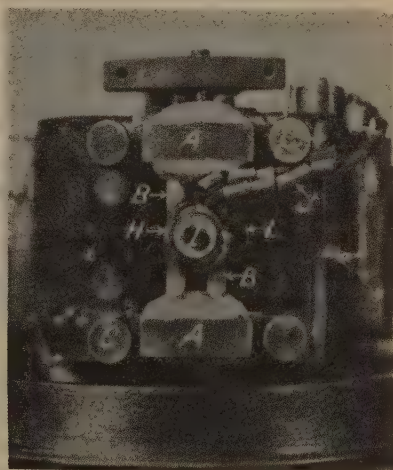


Fig. 5.

wurden zwei Löcher gebohrt. In diesen Löchern wurden zwei 4 mm dicke Quarzröhren *B* eingesetzt, die fest zementiert wurden. Die Quarzröhren wurden geschliffen, bis sie in einer Ebene mit der gekrümmten inneren Seite der Messingstücke *A* waren. Die Länge der Quarzröhre war so bemessen, daß der Abstand zwischen den Messingstücken *A* demjenigen zwischen den Messingstücken G_1 und G_2 auf der Kamera (Fig. 2) gleich wurde. Mit Hilfe der 4 Schrauben *C* konnte die ganze Anordnung an der Kamera angeschraubt werden.

Die Materialprobe *D* hatte die Form einer kleinen quadratischen Platte mit Seitenkante 1 cm. Die Dicke war 0,75 mm. An diese Platte wurde mit einer Silber-Antimonlegierung ein kleines Kupferstäbchen *E* angelötet. Am Ende vom zylindrischen Teil des kleinen Kupferstäbchens wurde ein Loch mit Gängen für die Schraube *I* gebohrt. Der dickste Teil des Stäbchens *E* wurde mit einem Loch *F* für das Thermoelement versehen. Die Probe *D* wurde dann gebogen und geschliffen, bis sie die richtige Krümmung bekam.

Zur Heizung wurde ein kleiner elektrischer Ofen *H* (Fig. 4) und (Fig. 5) benutzt. Dieser besteht aus einer kleinen Kupferrolle, deren Loch um den zylindrischen Teil des Stäbchens *E* paßt. Um diese Rolle wurden mehrere Schichten von Widerstandsdraht gewickelt. Die Wicklungen wurden voneinander und von der Rolle isoliert, und mit Zement befestigt. Der Gesamtwiderstand des Ofens war 7,75 Ohm.

Die Probe wurde, wie Fig. 4 und 5 zeigen, angebracht. Wenn man die Schraube *I* anzieht, werden die Materialprobe *D* und der Ofen *H* gegen die Quarzstangen geklemmt und dadurch in ihrer Lage fixiert.

Der Ofen wurde, wie Fig. 5 zeigt, auf der Kamera montiert, indem zwei Kupferplatten von genau derselben Dicke wie die Materialprobe zwischen die Messingstücke *A* und die Stücke G_1 und G_2 angebracht wurden. Die gekrümmte innere Seite der Probe liegt dann genau auf derselben Kreisperipherie wie Spalt und Film.

Wegen der großen Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers und der Materialprobe wird die Temperatur für die ganze Probe beinahe dieselbe sein, wenn Gleichgewicht zwischen Wärmezufuhr und Ausstrahlung eingetreten ist. Da Quarz die Wärme sehr schlecht leitet, und die Kamera Röntgenvakuum besitzt, ist der Wärmeverlust durch Leitung sehr gering.

Der Strom für den Ofen wurde von einer Akkumulatorbatterie geliefert. Um die gewünschte Temperatur zu erreichen, mußte ein Strom auf etwa 1,5 Ampere durch den Ofen geschickt werden. Die Temperatur der Probe wurde mit einem Silberkonstantan-Thermoelement *J* (Fig. 5) gemessen. Wir versuchten zuerst, eines mit 0,2 mm dicken Fäden; da dies aber leicht zerbrach, wurde später eines mit einer Drahtdicke von 0,4 mm benutzt.

Das Thermoelement wurde nicht an die Probe gelötet, sondern die Lötstelle wurde in das Loch *F*, Fig. 4, gesteckt und mit Bleioxyd festgekittet. Das Bleioxyd diente außerdem zur Isolierung des Elements und wurde nach der Heizung so spröde, daß das Element ohne Schwierigkeit herausgenommen werden konnte ohne zu zerbrechen.

Dies Befestigungsverfahren hatte den Vorteil, daß dasselbe Thermoelement zu allen Proben benutzt werden konnte, und daß dieses — nachdem es in die Kamera gebracht wurde, und alle Zuleitungstellen mit Lack und Picein verstopft waren —, während der ganzen Versuchsreihe in der Kamera bleiben konnte.

Bei Benutzung desselben Thermoelementes für alle Materialproben wurde dafür gesorgt, daß alle Legierungen bei derselben Temperatur untersucht wurden

In der Kamera war das Thermoelement (*J*, Fig. 5) mit Quarzperlen isoliert. Durch das Ausgangsrohr war es mit Leindraht isoliert.

Die Eichung des Elementes wurde durch Vergleich mit einem Platinwiderstandsthermometer der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Charlottenburg, vorgenommen. Die elektromotorische Kraft des Thermoelementes wurde mit einem Galvanometer gemessen, das in Serie mit dem Elemente geschaltet war.

Indessen wurde so die Temperatur nicht an der Stelle der Probe gemessen, die den Röntgenstrahlen ausgesetzt war. Die Temperatur, die man erhielt, war diejenige, die in der unmittelbaren Nähe des Thermoelementes herrscht. Wegen der großen Leitfähigkeit des Materials im Verhältnis zu den Energiemengen, die dem Systeme zugeführt und abgeleitet wurden, muß der Unterschied zwischen der effektiven Temperatur bei der reflektierenden Oberfläche und derjenigen, die das Thermoelement registriert, verhältnismäßig klein sein.

Das Wesentlichste für unseren Zweck war nicht so sehr, die Temperatur mit großer Genauigkeit zu messen, sondern daß die Proben bei allen Versuchen auf derselben Temperatur gehalten wurden.

Um die Proben zu tempern, wurden sie im Vakuum bei hoher Temperatur geheizt. Die dazu benutzte Anordnung ist in Fig. 6 gezeigt. Auf einem Glaskork mit Schliff *A* waren ein Quarzrohr *B* und ein kleiner elektrischer Ofen *C* — von derselben Konstruktion wie der Ofen der Kamera — montiert. Die Probe *D*, die geheizt werden sollte, wurde auf dem Ofen angebracht. Die Temperatur wurde nicht direkt gemessen, sondern nur durch die Glühintensität der Probe geschätzt.

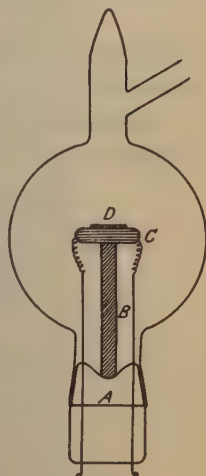


Fig. 6.

§ 3. Ausführung der Versuche.

Die Untersuchungen umfaßten die reinen Komponenten Gold und Kupfer und Legierungen von 75, 50 und 25 Atomprozent. Sämtliche Substanzen wurden in der Form von Platten ($10 \times 10 \times 0,75$ mm Größe) von W. C. Heraeus geliefert.

Die Kantenlänge (*a*) des Elementarwürfels berechnet sich bekanntlich aus der Formel

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Es wurde die K_α -Strahlung von Kupfer verwendet. Auf den meisten Röntgendiagrammen sind die beiden α -Komponenten gut getrennt, und die beiden wurden für die Ausmessung der Gitterdimensionen verwendet. Die benutzten Wellenlängen sind:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 1,53726 \text{ \AA} \text{ für } K_{\alpha_1} \\ \lambda_2 &= 1,54102 \text{ \AA} \text{ für } K_{\alpha_2}. \end{aligned}$$

Für jede Linie, welche einer bekannten Netzebene entspricht, finden wir den Winkel ϑ durch Ausmessung ihrer Entfernung (l) von der Standardlinie auf dem Film. Für die benutzte Röntgenkamera gilt die Beziehung:

$$\vartheta^\circ = 51,750 + 3,4136 l.$$

Im allgemeinen wurden drei oder vier (a_1 a_2) Dubletten für die Bestimmung der Gitterkonstante verwendet.

Als Beispiel sind die Ausmessungen und Ergebnisse des reinen Goldes bei Zimmertemperatur in Tabelle I gegeben:

Tabelle I. Zimmertemperatur.

Au	hkl	l	ϑ°	a
331	α_1	1,07 cm	55,396	4,0704 Å
	α_2	1,13	55,590	4,0709
420	α_1	1,73	57,645	4,0691
	α_2	1,78	57,833	4,0706
422	α_1	4,67	67,705	4,0698
511	α_1	7,93	78,830	4,0711
	α_2	8,19	79,690	4,0694
Mittel				4,0701 Å

Die Aufnahmen bei hoher Temperatur wurden bei 475° C gemacht. Die Temperaturmessung mittels Thermoelement ist früher beschrieben worden.

Für reines Kupfer wurden zwei Aufnahmen (Nr. 1 und 2 der Fig. 7) mit Thermoelementen verschiedener Drahtdicke gemacht. Wie aus Tabelle III ersichtlich ist, gaben die beiden Diagramme denselben a -Wert. Alle übrigen Aufnahmen bei der hohen Temperatur wurden mit demselben dickdrahtigen Thermoelement aufgenommen.

Die Versuchsverhältnisse sind für sämtliche Expositionen bei hohen Temperaturen praktisch identisch, und da die Temperatur auf dieselbe Stromstärke des Thermoelementes einreguliert wurde, ist es sicher, daß sämtliche (Au-Cu)-Systeme bei derselben Temperatur untersucht wurden. Dagegen ist es möglich, daß die effektive Temperatur der reflektierenden Oberfläche sich ein wenig von der gemessenen Temperatur unterscheiden kann.

Der genaue Wert der absoluten Temperatur, aber, ist von untergeordneter Bedeutung, wenn wir nur wissen, daß die effektive Temperatur oberhalb den Umwandlungspunkten bei etwa 400° liegt. Deshalb wurde auf eine so hohe Temperatur von 475° einreguliert.

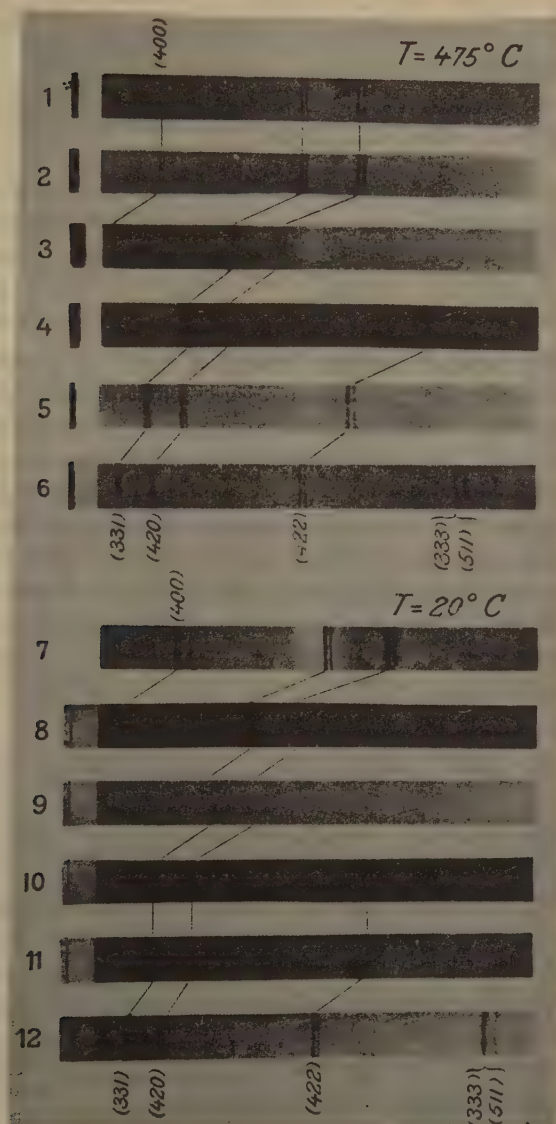


Fig. 7.

Daß die effektive Temperatur höher als 400°C ist, läßt sich mit Hilfe der Röntgendiagramme von Gold und Kupfer mittels ihrer Ausdehnungskoeffizienten kontrollieren.

Die bei den beiden Temperaturen für Gold und Kupfer gefundenen α -Werte sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II. α in Å-Einheiten.

	Vegard u. Kloster		v. Arkel u. Bauer	Lange
	Zimmertemp.	475°C	Zimmertemp.	Zimmertemp.
Cu	3,6081	3,6514	3,607	3,607
Au	4,0701	4,1010	4,071	4,070

Um die Genauigkeit unserer Messungen weiter zu beurteilen haben wir einige der früher am genauesten bestimmten α -Werte für Gold und Kupfer hinzugefügt. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Für Gold ist in dem betrachteten Bereich der Ausdehnungskoeffizient annähernd konstant und gleich $14,9 \cdot 10^{-6}$ zu setzen. Für Kupfer ist er sehr veränderlich; wir können aber in dem betrachteten Intervall mit einem Durchschnittswerte von $18 \cdot 10^{-6}$ rechnen.

Aus den für Zimmertemperatur gefundenen α -Werten berechnen wir mit Hilfe der angegebenen Ausdehnungskoeffizienten die folgenden α -Werte bei 475°C .

Für Gold $\alpha = 4,099 \text{ Å}$.

Für Kupfer $\alpha = 3,638 \text{ Å}$.

Wenn wir diese Zahlen mit denjenigen der dritten Kolonne von Tabelle II vergleichen, sehen wir, daß die Übereinstimmung für Gold eine sehr befriedigende ist. Für Kupfer ist jedoch der berechnete α -Wert bedeutend kleiner als der direkt gemessene.

Dieser Unterschied kann nicht auf Ungenauigkeit in der Temperaturbestimmung zurückgeführt werden, und er ist auch viel größer als der mögliche Meßfehler. Sollte der für Kupfer gefundene Unterschied zwischen gemessenem und berechnetem α -Werte auf Fehlern in der Temperaturbestimmung beruhen, so müßte die effektive Temperatur bedeutend höher als die mit Hilfe des Thermoelementes direkt gemessene sein, was mit den Versuchsverhältnissen nicht vereinbar ist.

Der gefundene Unterschied in dem Ausdehnungskoeffizienten des Kupfergitters und demjenigen einer feinkörnigen Kupfermasse ist wahrscheinlich reell, und hängt vielleicht mit der Tatsache zusammen, daß die feinkörnige Kupfermasse einen mit der Temperatur sehr veränderlichen Temperaturkoeffizienten besitzt; denn das Volumen der Kupfermasse wird durch die Packung der einzelnen Kristallkörnchen bestimmt.

Nehmen wir an, daß die von uns für Kupfer gemessenen α -Werte den Temperaturen von 20° C bzw. 475° C entsprechen, so finden wir für den Ausdehnungskoeffizienten eines Kupferkristalls den Wert $26 \cdot 10^{-6}$. Um die Richtigkeit der Deutung unserer Versuchsergebnisse zu prüfen, wäre es wünschenswert die Wärmeausdehnung bei Kupfereinkristallen zu messen.

Jedenfalls darf man es als sichergestellt ansehen, daß die Versuche bei hoher Temperatur einer recht konstanten, oberhalb den Umwandlungspunkten liegenden Temperatur entsprechen.

§ 4. Ergebnisse der Versuche bei hoher Temperatur.

Während die reinen Komponenten ohne weiteres scharfe Linien gaben, zeigten Aufnahmen von den Legierungen, wenn sie ohne thermische Vorbehandlung benutzt wurden, nur diffuse und äußerst schwache Linien. Um die Linien zu verschärfen, wurden die Proben etwa 8—10 Stunden in Vakuum getempert. Für den Zweck wurde die Probe in dem früher beschriebenen Gefäß (Fig. 6) auf etwa 600° C gehalten. Bei dieser Behandlung bekamen wir bei der hohen Temperatur recht scharfe Linien.

Die Röntgendiagramme welche in der Weise bei der Temperatur von 475° C aufgenommen wurden, sind in Nr. 1—6 der Fig. 7 reproduziert. Die entsprechenden Substanzen sind in Tabelle III angegeben.

Man sieht, daß nicht nur bei den reinen Komponenten Nr. 1, 2 und 6, sondern auch bei den Legierungen die beiden Komponenten des K_α -Dubletts mit guter Schärfe wiedergegeben sind. Dies zeigt, daß bei dieser Temperatur eine nahezu ideale, lückenlose Mischkristallbildung mit ungeordneter Atomverteilung vorhanden ist, und daß die »Mikrozerstörung« (13,15) des Gitters (Schwankungen der Elementarzelle) äußerst gering ist. Die aus den Diagrammen gefundenen α -Werte sind in der Tabelle III angegeben.

Tabelle III. Temperatur 475° C.

Nr. in Fig. 7	Atomprozent		(α) in Å	$\alpha_{\text{add.}}$	$\alpha_{\text{beob.}} - \alpha_{\text{add.}}$
	Cu	Au			
1	100	0	3,6515	—	—
2	100	0	3,6514	—	—
3	75	25	3,7906	3,764	0,0266
4	50	50	3,9075	3,877	0,0305
5	25	75	4,0150	3,989	0,0260
6	0	100	4,4010	—	—

Nr. 1 und 2 unterscheiden sich nur durch die Verwendung eines verschiedenen Thermoelementes.

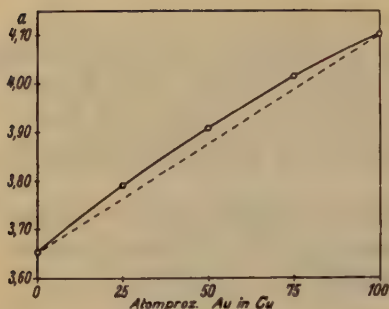


Fig. 8.

Die Variation der Kantenlänge (a) mit der Zusammensetzung in Atomprozent ausgedrückt ist in Fig. 8 dargestellt. Die Kurve zeigt eine geringe Krümmung nach oben. Obwohl wir hier den Fall kubischer Mischkristalle mit ungeordneter Atomverteilung, lückenloser Mischbarkeit und geringer Mikroerzstörung haben, ist das Additivitätsgesetz nicht erfüllt.

In der letzten Kolonne der Tabelle III sind die dem Additivitätsgesetz entsprechenden a -Werte angegeben, und man sieht, daß die Abweichung vom Additivitätsgesetz viel größer als die möglichen Fehler ist. Bei 50 Atomprozent beträgt die Abweichung etwa $0,03 \text{ \AA}$, während der mögliche Fehler kaum $0,001 \text{ \AA}$ überschreiten sollte.

Es ist von Interesse zu bemerken, daß die von Vegard und Dale bei Zimmertemperatur vorgenommenen Messungen, Abweichungen von dem Additivitätsgesetz zeigen, die sowohl in bezug auf Richtung als Größe mit den unserigen übereinstimmen. Hieraus darf man schließen, daß die von Vegard und Dale (4) untersuchten Legierungen mit großer Annäherung den Zustand wahrer Mischkristalle mit regelloser Atomordnung auch bei der niedrigen Temperatur beibehalten hatten.

Die Metallverbindungen (CuAu), (Cu_3Au) mit regelmäßiger Atomordnung haben sich bei der Abkühlung höchstens nur in äußerst geringen Mengen gebildet. Dies stimmt auch recht gut mit den Messungen von van Arkel und Basart (5), und, wie wir sehen werden, auch mit den von uns bei Zimmertemperatur gemachten Versuchen überein.

§ 5. Ergebnisse der Versuche bei Zimmertemperatur.

Von den bei hoher Temperatur untersuchten Systemen haben wir auch einige Diagramme bei Zimmertemperatur aufgenommen. Nachdem die Probe bei der Exposition einige Stunden auf 475°C gehalten worden war, wurde der Heizstrom unterbrochen, und die Probe kühlte sich im Laufe von etwa 15 Minuten allmählich auf Zimmertemperatur ab. Die Diagramme Nr. 8, 9 und 10 der Fig. 7 entsprechen Aufnahmen bei Zimmertemperatur von Legierungen mit 25, 50 und 75 Atomprozent Au , welche in der beschriebenen Weise abgekühlt wurden.

Es ergibt sich, daß für die Legierungen mit 25 und 75 Atomprozent Au die beiden Komponenten des K_α -Dubletts gut getrennt auftreten.

Jede Komponente ist jedoch nicht ganz scharf, sondern sie ist in Schwärzungsflecken aufgespalten. Jedoch ist eine mittlere Lage der Komponente recht gut definiert und meßbar. Für die Probe von 50 Atomprozent konnten wir aber überhaupt keine Linien bekommen.

Das Verschwinden der Linien bei 50 Atomprozent zeigt, daß das System nach der Abkühlung nicht ein wahres inneres Gleichgewicht erreicht hat. Die vollständig regellose Atomverteilung, welche bei der hohen Temperatur von 475° vorhanden ist, existiert nicht mehr genau. Andererseits hat die regelmäßige Atomverteilung, welche der bei dieser Temperatur stabilen Metallverbindung entspricht, sich nicht eingestellt. Man bekommt einen Zwischenzustand, welcher durch eine erhebliche Mikrostruktur (13,15) und große Linienverbreiterung charakterisiert ist.

Das Verschwinden der verbreiterten Linien beruht auf der großen Dispersion der Röntgenkamera. Unter Verwendung einer Debye-Scherrer-Kamera von viel geringer Dispersion erhielten Vegard und Dale unter ähnlichen Verhältnissen auch bei 50% Legierungen diffuse Linien, deren Maxima die für den Mischkristall normale Lage hatten. Das System hat also den Charakter eines Mischkristalls mit sehr großer »Mikrozerstörung« angenommen.

Die Unschärfe der Linien bei 25 Atomprozent Au könnte man in ähnlicher Weise dadurch erklären, daß bei der Abkühlung das System eine Neigung hat, sich in die Metallverbindung Cu_3Au umzuwandeln. Sowohl die Lage als die recht große Schärfe der Linien zeigt, daß das System beinahe den Zustand eines wahren Mischkristalls beibehalten hat, und die Unschärfe hat wahrscheinlich nichts mit einer Bildung der Metallverbindung Cu_3Au zu tun.

Die Legierung von 75 Atomprozent Cu gibt nämlich Linien von ungefähr demselben Charakter wie diejenigen der 25% Legierung, obwohl eine Metallverbindung von der Zusammensetzung $CuAu_3$ oder 75 Atomprozent Au nicht bekannt ist.

Die Aufspaltung der Linien bei 25 und 75% ist dagegen wahrscheinlich auf ungleichmäßige Spannungen im Material zurückzuführen. Um diese Erklärung zu prüfen wurde die Oberfläche der 75% Probe gerieben und eine neue Aufnahme gemacht. Das so erhaltene Röntgendiagramm (Nr. 11 Fig. 7) zeigte derart diffuse Linien, daß die Komponente des K_{α} -Dubletts nicht mehr getrennt zu sehen waren. Die Schwärzung der diffusen Linien ist jetzt aber ganz gleichmäßig. Es scheint, als ob die Beseitigung der Spannung in der für die Röntgenreflexion maßgebenden Oberflächenschicht die Substanz in eine feinkörnige Mischkristallmasse mit erheblicher Mikrozerstörung übergeführt hat.

Dieser Befund deutet darauf, daß selbst bei wahrer Mischkristallbildung die Mikrozerstörung des (*CuAu*) Systems mit wachsender Temperatur abnimmt.

Die Ausmessung der Aufnahmen bei Zimmertemperatur läßt sich für die Aufnahmen Nr. 7, 8, 10 und 12 mit bedeutender Genauigkeit durchführen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV. Zimmertemperatur.

Nr. in Fig. 7	Atomprozent		$a_{\text{beob.}}$	$a_{\text{add.}}$	$a_{\text{beob.}} - a_{\text{add.}}$
	<i>Cu</i>	<i>Au</i>			
7	100	0	3,6081	—	—
8	75	25	3,7482	3,7236	0,0246
10	25	75	3,9825	3,9546	0,0279
12	0	100	4,0701	—	—

Die Änderung der Gittergröße mit der Zusammensetzung ist in Fig. 9 gegeben. Ein Vergleich zwischen Fig. 8 und Fig. 9 zeigt, daß die Abweichungen von dem Additivitätsgesetz bei Zimmertemperatur und bei 475° innerhalb den Meßfehler identisch sind. Dies sieht man auch aus

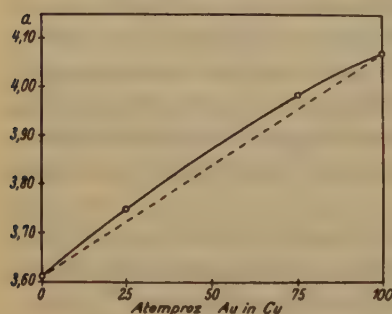


Fig. 9.

der letzten Kolonne der Tabelle III und IV, wo die Differenzen ($a_{\text{beob.}} - a_{\text{add.}}$) angegeben sind. Die Ergebnisse unserer Messungen bei Zimmertemperatur bestätigen demnach den schon früher gezogenen Schluß, daß die Proben bei Abkühlung von 475° auf Zimmertemperatur wohl die gewöhnliche thermische Kontraktion erleiden, aber die innere Konstitution annähernd unverändert bleibt.

Das System behält wesentlich den Charakter eines wahren Mischkristalls. Die Abkühlung verursacht jedoch besonders in der Nähe von 50 Atomprozent eine erhebliche Zunahme der inneren Mikrozerstörung. Diese Zunahme beruht wohl darauf, daß die Atome nicht mehr ganz regellos verteilt sind, wodurch die Schwankungen in der Größe der einzelnen Elementarzellen vergrößert werden.

Für wahre Mischkristalle des kubischen Systems gilt im allgemeinen das Additivitätsgesetz. Die hier gefundenen Abweichungen sind irgendwie auf besondere Eigenschaften der beteiligten *Cu*- und *Au*-Atome zurückzuführen. Möglicherweise hängt sie mit der Tatsache zusammen, daß die

beiden Elemente trotz dem großen Unterschied der Dimensionen ihrer Elementarzellen eine lückenlose Mischungsreihe bilden können. Dies zeigt, daß die beiden Atomsorten unter sich eine große Deformierbarkeit und Akkommodationsfähigkeit besitzen. So lange man jedoch keine theoretische Begründung des Additivitätsgesetzes besitzt, kann man auch nicht eine Abweichung davon atomtheoretisch genau erklären.

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit ist eine Reihe von Kupfer-Gold-Legierungen mit einer Präzisionsröntgenkamera auf ihre Kantenlängen bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden.

2. Das System *Cu-Au* wurde besonders bei einer Temperatur von etwa 475° C untersucht.

Bei dieser Temperatur ist ungeordnete Atomverteilung vorhanden, indem nach früheren Untersuchungen Verbindungen wie *CuAu* und *CuAu₃* bei dieser Temperatur nicht existieren können.

3. Obwohl das System *Cu-Au* bei der Temperatur von 475° C eine lückenlose Mischungsreihe wahrer Mischkristalle bildet, ist das Additivitätsgesetz nicht streng erfüllt.

4. Bei Zimmertemperatur zeigte das System keine Linien der Metallverbindungen, sondern sie hatten den Charakter solcher von Mischkristallen mit ungeordneter Atomverteilung, jedoch so, daß das System in der Nähe von 50 Atomprozent eine so große Mikrozerstörung zeigte, daß die Röntgenlinien bei der großen Dispersion ganz verwaschen waren.

5. Soweit man die Gitterdimensionen bei Zimmertemperatur messen konnte, zeigten sie Abweichungen vom Additivitätsgesetz von derselben Richtung und Größe wie bei der hohen Temperatur.

6. Die Breite der Linien deutet darauf, daß bei wahrer Mischkristallbildung die Mikrozerstörung in dem betrachteten Bereich mit wachsender Temperatur abnimmt.

Literatur.

1. Kirchner, F., Ann. Physik **69** (1922) 59.
2. Lange, H., Ann. Physik **76** (1925) 476.
3. Johansson, C. H., og Linde, J. O., Ann. Physik **78** (1925) 439.
4. Vegard, L., og Dale, H., Skr. utg. av d. Norske Vidensk. Akad. Mat. Naturvidklasse **1927**, nr. 14.
5. van Arkel, A. E., u. Basart, J., Z. Kristallogr. **68** (1928) 475.
6. Bain, E. C., Chem. metallurg. Engng. **21** (1922).
7. Kurnakow, N., Zunczuzny, S., und Zasedatelev, J. Inst. Metals **15** (1916) 305.

8. Johansson, C. H., und Linde, J. O., Ann. Physik 78 (1925) 439 und 82 (1927) 449.
9. Borelius, G., Johansson und Linde, Ann. Physik 86 (1928) 291.
10. Seemann, H., Ann. Physik 59 (1919) 455.
11. Bohlin, H., Ann. Physik 61 (1920) 421.
12. Phragmén, G., J. Iron Steel Inst. No. 1 London 1931.
13. Vegard, L., Vid. Akad. Skr., Oslo I, No. 6, 1921, Z. Physik 5 (1921) 17.
14. Vegard, L. und Hauge, Th., Vid. Akad. Skr. Oslo, I, No. 3, 1927.
15. Ringdal, H. Th., Z. Kristallogr. 82 (1932) 50.

Oslo, Physikalisches Institut.

Eingegangen den 10. September 1934.

Röntgenographische Bestimmung der $FeAl_3$ -Struktur.

Von

E. Bachmetew in Moskau.

(Mit 4 Textfiguren.)

Das Ziel unserer Untersuchung war die Strukturbestimmung der homogenen intermetallischen Phase im System $Fe-Al$, die sich als erste aus Aluminium beim Schmelzen von Aluminium mit Eisen bildet.

Kiliani hat im Jahre 1893 ausgezeichnete, wenn auch kleine Kristalle beobachtet, die zufällig im Aluminium entstanden waren, nachdem das Metall im geschmolzenen Zustande mit Eisen in Berührung kam.

Groth bemerkt beim Hinweis darauf (L 4)¹⁾, daß diese Kristalle zweifellos die Verbindung $FeAl_3$ waren. Somit ist Kiliani wahrscheinlich der erste, der die Verbindung $FeAl_3$ in Form von gut ausgebildeten Kristallen beobachtet hat. Ferner hatte Groth in Gemeinschaft mit Smith diese Kristalle, deren Menge zu einer chemischen Analyse nicht ausreichte, einer kristallographischen Untersuchung unterzogen. Dabei wurde festgestellt, daß $FeAl_3$ zum monoklin-prismatischen Kristallsystem gehört.

Roberts-Austen hat im Jahre 1895 (L 1) als erster festgestellt, daß die über 35% Fe enthaltenden Aluminiumlegierungen nur einen Erstarrungspunkt besitzen; Legierungen mit 40—50% Fe erstarren in einem geringen Temperaturintervall.

Brunck (L 2) hat im Jahre 1901 als erster bei gut ausgebildeten Kristallen folgendes bestimmt: die Verbindungsdichte $\rho = 3,734$ sowie als chemische Zusammensetzung 40,31 Gewichtsprozent Fe , und damit festgestellt, daß diese Kristalle eine Verbindung $FeAl_3$ sind.

Guillet hat im Jahre 1902 (L 3) prachtvolle prismatische lange und saubere Kristalle erhalten, deren chemische Zusammensetzung der Formel $FeAl_3$ entsprach. Er hat an diesen goniometrische Messungen durchgeführt, ihre Dichte und chemischen Eigenschaften bestimmt. Nach der Untersuchung einer Reihe von $Fe-Al$ -Legierungen verschiedener Zusammensetzung hat Guillet mit Hilfe metallographischer Analysen als erster festgestellt, daß die weniger als 40,9% Eisen enthaltenden Legierungen heterogen sind und außer Aluminium nur $FeAl_3$ enthalten.

Ferner bestätigten dies Rosenhain, Archbutt und Hansen (L 7), Dix (L 8), Gwyer und Phillips (L 10) und andere.

In der ersten im Jahre 1908 von Gwyer (L 5) durchgeführten systematischen Untersuchung des Zustandsdiagramms $Fe-Al$ wird die Legierung mit 40,8% Fe als $FeAl_3$ bezeichnet.

Kurnakow, Urasow und Grigorjew (L 6) haben bei der Untersuchung dieses Legierungssystems mit Hilfe physikalisch-chemischer Analysen die Kon-

1) Hinweise auf die am Ende des Artikels im Verzeichnis der Grundliteratur über $FeAl_3$ angeführten Arbeiten werden im Text durch Zahlen mit L in Klammern gemacht.

zentrationsgrenzen der sich an der Aluminiumseite bildenden ersten homogenen Phase zu 39,7—51 Gewichtsprozent Fe (24,2—34 Atomprozent) bestimmt. Auf Grund dieser sowie auch einer Reihe anderer Beobachtungen gelangten sie zur Schlußfolgerung, daß diese Phase ein selbständiges chemisches Individuum wechselnder chemischer Zusammensetzung, der sogenannte Berthollid und nicht Daltonid ist (d. h. in diesem Falle also nicht $FeAl_3$).

Später erwies sich jedoch aus den Untersuchungsergebnissen anderer Forscher (Murakami und Izawa (L 9), Gwyer und Phillips (L 10), Gwyer, Phillips und Mann (L 11)), daß die Legierungen der von Kurnakow angegebenen Zusammensetzung zum Gebiet verschiedener Phasen gehören.

Agejew und Wer (L 12) haben ein ausführliches Zustandsdiagramm $Fe-Al$ gegeben und dort die Experimentaldaten der vorgenannten Forscher angeführt.

Die uns interessierende Phase wird als schmales Intervall wechselnder Zusammensetzung angegeben, welches von der Seite des Aluminiums durch eine $FeAl_3$ entsprechende Zusammensetzung begrenzt ist.

Die 1933 von Ôsawa (L 16) durchgeführte Untersuchung des Systems $Fe-Al$ hat in den Grenzen dieses Gebietes geringe Änderungen in der rechten Seite (reich an Eisen) gebracht, die linke Grenze (arm an Eisen) hingegen der Formel $FeAl_3$ entsprechend bestätigt.

Somit ist die sich von der Seite des Aluminiums beim Schmelzen von Aluminium mit Eisen bildende homogene intermetallische Phase eine intermetallische Verbindung $FeAl_3$; diese Verbindung ist fähig, Mischkristalle mit einigen % Fe zu bilden. Von der Seite des Aluminiums ist die Phase durch die Zusammensetzung $FeAl_3$ begrenzt.

Ein Röntgeninterferenzbild von $FeAl_3$ -Kristallen wurde zum ersten Male mit Hilfe des Laue-Verfahrens¹⁾ im Jahre 1934 erhalten und von uns in den Arbeiten von Akimow und Oleschko (L 15) veröffentlicht.

In demselben Jahre haben Fink und Horn (L 13) bei der Untersuchung der Aluminium—Eisen—Si-Legierungen zum ersten Male die Interferenzen von $FeAl_3$ -Pulver studiert. Ohne das Röntgenogramm zu veröffentlichen, wird in ihrer Mitteilung nur eine Tabelle der Interferenzen mit Angabe der ungefähr bestimmten Intensität und der d/n -Werte angeführt. Die $FeAl_3$ -Struktur wurde von ihnen nicht bestimmt und die erhaltenen Interferenzen nicht indiziert. Gwyer und Phillips (L 14) versuchten die von Fink und Horn erhaltenen Interferenzen durch ein reguläres Raumgitter mit einer Konstante: $a = 4,4 \text{ \AA}$ zu erklären.

Endlich wurde 1933, schon während unserer Untersuchung, die Arbeit von Ôsawa (16) über die Untersuchung des Systems $Fe-Al$ veröffentlicht. In dieser Arbeit wurde in 5 Zeilen das Ergebnis der Röntgenanalyse der $FeAl_3$ -Struktur mitgeteilt, wobei aber weder Röntgenogramme noch Experimentalmaterial angeführt wurden²⁾. 1934 haben wir eine vorläufige Mitteilung über die röntgenographische Bestimmung der $FeAl_3$ -Struktur (L 17) veröffentlicht.

1) Röntgenogramme unseres Laboratoriums Nr. 423, 450, 451 vom 8.—13. Mai, 80, 70, 60 kV, 8 mA, 30 Min. Antikathode W.

2) Bei der Diskussion über die Ergebnisse unserer Untersuchungen werden die Daten dieser Arbeit ausführlicher angeführt.

Vorbereitung des $FeAl_3$ für unsere Untersuchung.

Chemisch reines Fe (Kahlbaum) und Aluminium ($Fe - 0,20\%$, $Si - 0,26\%$) waren so legiert, daß der Eisengehalt weniger als 40 Gewichtsprozent betrug. Entsprechend den oben erwähnten Untersuchungen war dadurch die Bildung von nur 2 Phasen in der Legierung, und zwar Aluminium und $FeAl_3$, gewährleistet.

Beim langsamen Erstarren von Aluminiumlegierungen mit etwa 30% Fe sind in Lunkern gut ausgebildete $FeAl_3$ -Kristalle entstanden.

Diese hatten die Form länglicher nadelförmiger Prismen, sie waren bis 12 mm lang, senkrecht dazu bis 1,5 mm und bedeutend weniger. Farbe: hell, stahlgrau. Die Flächen haben einen guten Glanz. Die Kanten sind scharf ausgebildet. Dieses entspricht vollständig der Beschreibung der $FeAl_3$ -Kristalle von Kiliani (Groth), Brunck und Guillet (L 4, 2, 3).

Von den auf diese Weise erhaltenen Kriställchen haben die meisten eine gut ausgebildete, in Fig. 1 schematisch angegebene Form. Die mit Punkten bedeckte Fläche ist die Fläche, nach welcher der Kristall abgebrochen wurde. Sie ist matt, rauh und ihr Schnitt mit den anderen, natürlich gebildeten glänzenden Flächen ist eine ungerade gebrochene Linie. (Dieses ist in der schematischen Zeichnung nicht angegeben, um den Schnitt der Prismen deutlicher zu kennzeichnen.) Durch die Pfeile a , b , c sind die in der weiteren Untersuchung als Hauptkoordinatenachsen angenommenen Richtungen angegeben. Die Prismenrichtung « c » ist die Wachstumsrichtung solcher Kristalle. Es waren einige Kriställchen von mäßigerer Ausbildung vorhanden, bei denen einige Ebenen klein waren oder überhaupt fehlten, sie können jedoch zu derselben Form gehören.

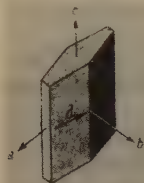


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. Schema des $FeAl_3$ -Kristalls, Typus A.Fig. 2. Schema des $FeAl_3$ -Kristalls, Typus B.

Wir fanden jedoch auch Kriställchen in Form von flachen kleinen Prismen. Es schien, als ob einige ihrer Ebenen konkav waren (Fig. 2). Ihre Abmessungen sind den früher beschriebenen ähnlich. Die Richtung der Prismenachse « d » ist die Wachstumsrichtung.

Die optischen Winkelmessungen zwischen den Normalen der Flächen des Kriställchens, Typus A wurden nur ungefähr gemacht. In Fig. 3 ist der Querschnitt des Kriställchens angegeben und die Winkel bezeichnet. Die Winkelmessung (Mittel aus 5 Messungen) gab folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} \alpha' &\cong \alpha_2 \cong \alpha_3 \cong \alpha_5 \cong \alpha_6 = 72^\circ \\ \alpha'' &\cong \alpha_1 \cong \alpha_4 = 36^\circ \\ \gamma_1 &\cong \gamma_2 = \frac{1}{2} \alpha'' = 90 - \alpha' = 18^\circ \end{aligned}$$

Ferner wurde mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse nach dem Laue- und Drehkristallverfahren festgestellt, wie die Kristalle dieser verschiedenen Formen aufgestellt werden müssen, damit ihre Strukturen im Raum gleich orientiert sind (Fig. 4). Die Richtungen α auf den Fig. 1 und 2 sind strukturell-identisch.

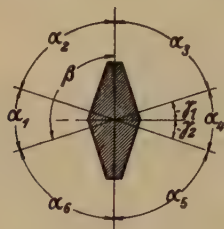


Fig. 3.



Fig. 4.

Solche Kristalle, hauptsächlich die erwähnten vom Typus A, dienten als Objekte der Strukturanalyse nach dem Laue- und Drehkristallverfahren.

Das $FeAl_3$ -Pulver für die Debye-Aufnahmen wurde nach 2 Methoden vorbereitet.

Erste Methode: Kristallzerkleinerung. Dazu wurden nur die Kristalle, Typus A genommen. (Damals war der Beweis der strukturellen Identität zweier verschiedener A- und B-Typen noch nicht erbracht.) Jedes Kriställchen wurde nach dem Laue-Verfahren untersucht und nur jene zerkleinert, deren Laue-Bilder gleich waren.

Zweite Methode: Aluminiumätzen. Dabei wurde eine an Fe reiche Legierung erhalten (jedoch mit weniger als 40 Gewichtsprozenten!). Sie wurde zu Pulver zerkleinert, in 2%iger Wasserlösung HCl geätzt, in konzentrierter HNO_3 rasch gereinigt, mit fließendem Wasser fraktioniert, getrocknet und im Laufe von einer Stunde im Vakuumofen bei $400^\circ C$ gehalten. Das Pulver war hernach hellgrau und sehr fein. Die chemische Analyse des Pulvers zeigte 37,58 Gewichtsprozent Fe , 0,62 Gewichtsprozent Si .

Die Debye-Aufnahmen des durch das Zerkleinern von Kristallen, sowie des durch das Ätzen von Aluminium erhaltenen Pulvers waren gleich. Es gelang jedoch auf der Debye-Aufnahme nur dann ganz deutliche Linien zu erhalten, wenn dazu das Pulver der dritten Fraktion, d. h. sehr feines Pulver, genommen wurde. Die Menge des aus Kristallen erhaltenen Pulvers war für das Fraktionieren ungenügend. Da an der Identität der Struktur der nach den beiden Methoden hergestellten Proben kein Zweifel bestand, wurden für die Berechnungen die Debye-Aufnahmen des nach der zweiten Methode gemachten Pulvers verwendet.

Das Präparat für die Debye-Aufnahmen wurde durch Auftragen des Pulvers auf einen in einer Lösung von Celluloid in Aceton angefeuchteten Glasfaden hergestellt. Der Durchmesser des Präparats war nicht größer als 0,8 mm.

Bestimmung der Gitterkonstanten, Translationsgruppe und Raumgruppe von $FeAl_3$ ¹⁾.

Aus Laue-Aufnahmen wurden drei Symmetrieachsen C_{2v} als Achsen größter Symmetrie bestimmt; diese aufeinander senkrecht stehenden Achsen wurden als Koordinatenachsen

$$a = [100], b = [010], c = [001]$$

gewählt²⁾.

Die Messung der Winkel γ_1, γ_2 (Fig. 3) auf der Laue-Aufnahme senkrecht (001) mit einem Zyklometer ergab

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= 17,8^\circ; \gamma_2 = 17,6^\circ, \text{ somit:} \\ \gamma &\equiv \gamma_1 \equiv \gamma_2 = 17^\circ 42' .\end{aligned}$$

Hieraus folgt, daß $FeAl_3$ im rhombischen System kristallisiert (mögliche Klassen C_{2v} , V , V_h).

Aus Drehaufnahmen wurden die Identitätsabstände parallel den Koordinatenachsen bestimmt zu

$$J_{[100]} = 47,61_8 \text{ \AA}, \quad J_{[010]} = 15,48_5 \text{ \AA}, \quad J_{[001]} = 8,11_1 \text{ \AA}.$$

Dichte von $FeAl_3$: 3,734 (Brunck, L 2); 3,57 (Guillet, L 3); 3,84 (Gwyer und Phillips, L 10). Mit der Brunckschen Dichte wird die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle $N_M = 99,18 \cong 99$, mit der Gwyer-Phillipsschen $N_M = 101,98 \cong 102$. Wir nehmen $N_M = 100$ an, die Zahl der Atome N_A wird dann 400.

Aufnahmen um die Diagonalrichtungen in spezieller Kamera (der Goniometerkopf wird mit dem nach einer Achse justierten Kristall nach Herstellung der Drehaufnahme um diese Achse in die spezielle Kamera eingeführt und dort eine Aufnahme in einem beliebigen Winkel zur früheren Drehachse hergestellt).

Richtung [011]:

Aus 3 Schichtlinien $J_{[011]} = 8,73_2 \text{ \AA}$. $\sqrt{J_{[001]}^2 + J_{[010]}^2} = 17,48 \text{ \AA}$, (100) somit zentriert.

Richtung [110]:

Aus 5 Schichtlinien $J_{[110]} = 12,52_6 \text{ \AA}$, wegen schwacher Zwischenschichtlinienreflexen zu verdoppeln, also $J_{[110]} = 25,05_2 \text{ \AA}$. $\sqrt{J_{[100]}^2 + J_{[010]}^2} = 50,07 \text{ \AA}$, (001) somit zentriert.

1) Ausführlicher wird diese Arbeit als Sonderheft unseres Instituts in russischer Sprache erscheinen.

2) In den vorläufigen Mitteilungen (L 17) wurden von uns andere Achsenbezeichnungen angeführt, und zwar: $a = [001]$, $b = [100]$ und $c = [010]$.

Hieraus wird auf die allseits flächenzentrierte Elementarzelle Γ''_v geschlossen.

Pulveraufnahmen mit 68 Linien (54 davon vermeßbar) wurden mit der quadratischen Form indiziert (Tabelle I).

$$\sin^2 \theta = 0,0004156 \ h^2 + 0,003914 \ k^2 + 0,01434 \ l^2 \cdot K_{\alpha_{1,2}}$$

$$\sin^2 \theta = 0,0004148 \ h^2 + 0,003907 \ k^2 + 0,01431 \ l^2 \cdot K_{\alpha_1}$$

$$\sin^2 \theta = 0,0004165 \ h^2 + 0,003922 \ k^2 + 0,01437 \ l^2 \cdot K_{\alpha_2}$$

$$\sin^2 \theta = 0,0003415 \ h^2 + 0,003216 \ k^2 + 0,01178 \ l^2 \cdot K_{\beta}$$

$$Fe - K_{\alpha_{1,2}} \dots \dots \lambda = 1,9340 \text{ \AA}^1)$$

$$Fe - K_{\alpha_1} \dots \dots \lambda = 1,9320 \text{ \AA}^1)$$

$$Fe - K_{\alpha_2} \dots \dots \lambda = 1,9359 \text{ \AA}^1)$$

$$Fe - K_{\beta} \dots \dots \lambda = 1,7530 \text{ \AA}^1)$$

Die aus der Debye-Aufnahme berechneten Konstanten des $FeAl_3$ -Gitters sind folgende:

$$a = 47,43_4 \text{ \AA}, \quad b = 15,45_6 \text{ \AA}, \quad c = 8,07_6 \text{ \AA}.$$

Hieraus Zahl der Moleküle in der Elementarzelle mit den obigen Dichten $N_M = 97,98 \cong 98$ und $100,76 \cong 101$. Die zuvor gewählte Zahl $N_M = 100$ wird beibehalten. Hieraus berechnet sich die Dichte von $FeAl_3$ zu 3,811. Indizierung der Pulveraufnahmen kontrolliert durch diejenige der Dreh- und Schwenkaufnahmen.

Alle Indizes sind von der Form $h + k = 2n$, $k + l = 2n$ und $l + h = 2n$ in Übereinstimmung mit der oben angegebenen Translationsgruppe.

Die äußere Morphologie der $FeAl_3$ -Kristalle spricht für die Klasse V_h ; wahrscheinliche Raumsysteme (alle Auslöschungen durch die Translationsgruppe bedingt) sind demnach V_h^{23} und V_h^{24} . Da (402), (802), (16.0.2), (082), (0.12.2), (0.14.2), (28.6.0) und ähnliche beobachtet werden, fällt V_h^{24} weg und als Raumgruppe von $FeAl_3$ bleibt V_h^{23} .

Eine Parameterbestimmung wurde nicht versucht. Interessant ist die Intensitätsverteilung der Drehaufnahmen um [010] und [001], wo die geraden Schichtlinien intensiver sind als die ungeraden. Wichtig ist ferner, die Beziehung unter den Ordnungszahlen von Al und Fe , wonach $N_{Fe} - 2 N_{Al} = 0$, was zu speziellen Auslöschungen führen kann.

Im Volumen der Elementarzelle von $FeAl_3$ ließen sich: $12 \cdot 4 \cdot 2 = 96$ Elementarzellen von Al ($a = 4,04 \text{ \AA}$) unterbringen, wenn man eine Defor-

1) Landolt-Bornstein. Physikalisch-Chemische Tabellen. Zweiter Ergänzungsband, Zweiter Teil, Berlin, Springer 1931. S. 514.

Tabelle I. $FeAl_3$. Debye-Aufnahme No. 1360 a.K-Strahlung Fe , Kameradurchmesser=114,54 mm, Durchmesser des Objekts=0,8 mm $\lambda_{\alpha_1} = 1,9321 \text{ \AA}$. $\lambda_{\alpha_2} = 1,9360 \text{ \AA}$. $\lambda_{\alpha} = 1,9340 \text{ \AA}$. $\lambda_{\beta} = 1,7530 \text{ \AA}$.

Exposition = 57 St. 45 Min.

No.	Intensität	2 l mm gem.	2 l mm korr.	beob. $\sin^2 \theta$	Strah- lung	(hkl)	$\sin^2 \theta$ berechn.	Be- merkung
1	schw.	55,8 ₇	55,1 ₂	0,057	β	(4. 4. 0)	0,0569	
2	schw.	57,3 ₉	56,6 ₄	0,0599	a	(10. 2. 0)	0,0573	*
3	mittl.	61,7 ₁	60,9 ₇	0,0692	a	(12. 0. 0)	0,0598	
4	mittl.	64,4 ₁	63,3 ₇	0,0746	a	(4. 4. 0)	0,0692	*
5	s. schw.	68,2 ₁	67,4 ₈	0,0843	a	(2. 2. 2)	0,0747	*
6	s. schw.	69,6 ₁	68,8 ₈	0,0878	a	(8. 0. 2)	0,0840	*
7—11	s. s. s. schw.	—	—	—	—	(6. 2. 2)	0,0880	*
12	s. s. schw.	97,2 ₉	96,6 ₃	0,1676	a	(3. 3. 3)	0,1679	
13	mittl.	98,4 ₄	97,7 ₈	0,1713	a	(5. 3. 3)	0,1746	
14	schw.	99,5 ₉	98,9 ₃	0,1753	β	(6. 6. 2)	0,1752	
15	schw.	102,1 ₉	101,5 ₄	0,184	β	(11. 1. 3)	0,1832	Verwasch. Linie
16	schw.	103,6 ₄	102,9 ₉	0,1890	β	(16. 4. 2)	0,1860	
17	s. s. schw.	107,1 ₄	106,5 ₀	0,201	a	(0. 0. 4)	0,1885	
18	schw.	109,4 ₃	108,5 ₀	0,208	a	(21. 1. 1)	0,2015	*
19	s. stark	110,7 ₃	110,1 ₀	0,2137	a	(18. 2. 2)	0,2077	
20	schw.	111,4 ₈	110,8 ₅	0,2163	a	(6. 6. 2)	0,2132	*
21	schw.	112,7 ₈	112,1 ₆	0,221	a	(5. 7. 1)	0,2165	Linie aus Punkten
22	s. stark	113,7 ₃	113,1 ₁	0,225	a	(22. 2. 0)	0,2169	
23	s. s. s. schw.	—	—	—	—	(14. 6. 0)	0,2224	Linie aus Punkten
24	s. stark	115,1 ₃	114,5 ₂	0,2290	a	(16. 4. 2)	0,2263	
25	s. schw.	117,3 ₃	116,7 ₃	0,2380	a	(0. 0. 4)	0,2294	
26	schw.	120,6 ₈	120,0 ₈	0,2505	a	(5. 5. 3)	0,2373	*
27	s. schw.	122,5 ₃	121,9 ₄	0,2576	a	(23. 1. 1)	0,2382	
28	s. s. schw.	130,5 ₂	129,9 ₅	0,2887	a	(0. 8. 0)	0,2505	
29	s. s. schw.	133,3 ₇	132,8 ₁	0,300	a	(4. 8. 0)	0,2571	
30	s. schw.	149,5 ₆	149,0 ₆	0,3670	β	(15. 3. 3)	0,2577	
31—36	s. s. s. schw.	—	—	—	—	(12. 0. 4)	0,2892	*
37	mittl.	168,1 ₀	167,6 ₆	0,4466	a	(4. 4. 4)	0,2986	
38—39	s. s. s. schw.	—	—	—	—	(22. 2. 4)	0,3666	
40	mittl.	170,6 ₅	170,2 ₂	0,457	a	(30. 2. 2)	0,3673	
41	s. schw.	173,4 ₀	172,9 ₈	0,4698	a	(22. 2. 4)	0,4463	
						(30. 2. 2)	0,4471	
						(14. 6. 4)	0,4518	
						(24. 0. 4)	0,4688	

Tabelle I (Fortsetzung).

No.	Intensität	2 l mm gem.	2 l mm korr.	beob. sin ² θ	Strah- lung	(<i>hkl</i>)	sin ² θ berechn.	Be- merkung
42	schw.	175,8 ₄	175,4 ₃	0,4805	α	(0. 8. 4)	0,4799	*
43	s. schw.	179,6 ₉	179,2 ₉	0,4974	α	(11. 9. 3)	0,4964	
44	schw.	184,0 ₉	183,6 ₈	0,5162	α	(0. 0. 6)	0,5162	*
45	mittl.	194,5 ₃	194,0 ₈	0,562	$\left\{ \begin{array}{l} \beta \\ \alpha \end{array} \right.$	$\left(\begin{array}{l} 8. 6. 6 \\ 0. 12. 0 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{l} 0,5617 \\ 0,5637 \end{array} \right)$	*
46	s. schw.	196,1 ₃	195,7 ₃	0,569	α	(7. 7. 5)	0,5706	
47	s. schw.	197,4 ₃	197,0 ₃	0,5744	α	(17. 5. 5)	0,5764	
48	mittl.	200,4 ₃	199,6 ₆	0,5857	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \alpha \end{array} \right.$	$\left(\begin{array}{l} 4. 4. 6 \\ 33. 1. 3 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{l} 0,5854 \\ 0,5855 \end{array} \right)$	
49	mittl.	202,3 ₃	201,8 ₅	0,5951	α	(36. 0. 2)	0,5959	*
50	mittl.	204,1 ₃	203,7 ₀	0,603	α	(8. 4. 6)	0,6052	
51	schw.	207,8 ₃	207,3 ₃	0,6184	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \alpha \end{array} \right.$	$\left(\begin{array}{l} 33. 3. 3 \\ 0. 12. 2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{l} 0,6168 \\ 0,6210 \end{array} \right)$	
52	mittl.	210,0 ₃	209,5 ₃	0,6277	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \alpha \end{array} \right.$	$\left(\begin{array}{l} 7. 11. 3 \\ 12. 12. 0 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{l} 0,6231 \\ 0,6235 \end{array} \right)$	
53	s. schw.	211,9 ₇	211,4 ₈	0,6358	α	(6. 12. 2)	0,6360	
54	schw.	214,9 ₃	214,4 ₀	0,6482	α	(8. 12. 2)	0,6476	Verwasch. Linie
55	s. schw.	217,7 ₇	217,2 ₄	0,6600	α	(10. 10. 4)	0,6624	
56	mittl.	220,2 ₇	219,7 ₃	0,6703	α	(6. 6. 6.)	0,6721	
57	mittl.	223,4 ₂	222,8 ₇	0,6833	α	(8. 6. 6.)	0,6837	
58	s. schw.	237,0 ₆	236,4 ₇	0,7370	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \alpha \end{array} \right.$	$\left(\begin{array}{l} 35. 5. 3 \\ 40. 2. 2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{l} 0,7360 \\ 0,7380 \end{array} \right)$	Verwasch. Linie
59	s. schw.	244,0 ₀	243,3 ₉	0,763	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \end{array} \right.$	$\left(\begin{array}{l} 0. 8. 6 \\ 2. 2. 8 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{l} 0,7667 \\ 0,7680 \end{array} \right)$	Verwasch. Linie
60	s. s. schw.	248,3 ₅	247,7 ₃	0,7792	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \alpha \end{array} \right.$	$\left(\begin{array}{l} 13. 1. 7 \\ 22. 4. 6 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{l} 0,7766 \\ 0,7800 \end{array} \right)$	Verwasch. Linie
61	mittl.	251,4 ₅	250,8 ₃	0,7901	α	(42. 0. 2)	0,7904	Verwasch. Linie
62	schw.	254,6 ₅	254,0 ₁	0,8014	α	(3. 5. 7)	0,8041	
63	schw.	258,1 ₅	257,5 ₀	0,8132	α	(33. 1. 5)	0,8149	
64	mittl.	260,8 ₉	260,2 ₃	0,8225	α_1	(0. 14. 2)	0,8229	
65	mittl.	262,4 ₄	261,7 ₈	0,8276	α_2	(0. 14. 2)	0,8263	
66	s. schw.	265,4 ₉	264,8 ₃	0,838	α_1	(6. 14. 2)	0,8378	
67	s. schw.	268,1 ₉	267,5 ₁	0,8460	α_2	(8. 14. 2)	0,8413	
68	schw.	283,1 ₃	282,4 ₇	0,8902	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{array} \right.$	$\left(\begin{array}{l} 30. 0. 6 \\ 30. 0. 6 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{l} 0,8884 \\ 0,8920 \end{array} \right)$	Verwasch. Linie

mation derselben in zwei Richtungen bis 3,9 Å zuläßt. Diese wird, gleich der Symmetrierniedrigung zur rhombischen Symmetrie, durch den Einbau von Fe bewirkt.

Vergleich mit früheren Untersuchungen.

Die von Guillet (L 3) und Groth (L 4) durchgeführte Winkelmessung an gut ausgebildeten $FeAl_3$ -Kristallen entspricht unseren vorläufigen kristallographischen Messungen, wie auch unseren an Laue-Aufnahmen gemachten Bestimmungen und dem Verhältnis der Gitterkonstanten, die aus der Debye-Aufnahme festgestellt wurden.

Winkel α' (siehe Seite 577).

Guillet $mg_1 = 108^\circ 46'$ d. h. $\alpha' = 180 - mg_1$	$= 71^\circ 42'$
Groth $a : c = (100) : (001)$ d. h.	$\alpha' = 72^\circ 19'$
Unsere $\left\{ \begin{array}{l} \text{optisch gemessen} \end{array} \right.$	$\alpha' = 72^\circ$
Unter- $\left\{ \begin{array}{l} \text{aus der Laue-Aufnahme} \end{array} \right.$	$\alpha' = 90 - \gamma = 72^\circ 18'$
suchung $\left\{ \begin{array}{l} \text{aus der Debye-Aufnahme } tg \alpha' = a/b; \alpha' = 71^\circ 57' \end{array} \right.$	

Winkel α'' (siehe Seite 577).

Guillet $mn = 143^\circ 28'$ d. h. $\alpha'' = 180 - mn$	$= 36^\circ 32'$
Groth $s : c = (102) : (001)$ d. h.	$\alpha'' = 36^\circ 02'$
Unsere $\left\{ \begin{array}{l} \text{optisch gemessen} \end{array} \right.$	$\alpha'' = 36^\circ$
Unter- $\left\{ \begin{array}{l} \text{aus der Laue-Aufnahme } \alpha'' = \gamma_1 + \gamma_2 \end{array} \right.$	$= 35^\circ 24'$
suchung $\left\{ \begin{array}{l} \text{aus der Debye-Aufnahme } tg \alpha''/2 = b/a; \alpha'' = 36^\circ 06' \end{array} \right.$	

Nach der kristallographischen Symmetriestimmung von Groth gehört $FeAl_3$ zur prismatischen Klasse des monoklinen Systems. Röntgenographisch ergibt sich rhombische Symmetrie. Der Übergang von Groths Indizes ($h'k'l'$) zu den unserigen (hkl) ist durch folgende Transformation gegeben:

$$h = 4h' + l'; \quad k = l'; \quad l = k'.$$

Sämtliche von Groth an gut ausgebildeten $FeAl_3$ -Kristallen beobachteten Flächen gaben bei der Röntgenanalyse Interferenzmaxima (Beugungen verschiedener Ordnung).

Groth (L 4) bemerkt in bezug auf die Form der $FeAl_3$ -Kristalle:

»Sehr mannigfaltige Kombinationen, meist nach der Achse b verlängert mit vorherrschender Ausbildung von c , a und s , am Ende o und w vorherrschend; doch kommen auch Kristalle vor, welche nach der Zone cq prismatisch sind.«

D. h. es handelt sich gerade um jene Formen der Kristalle, welche auch wir bei den Objekten unserer Untersuchung beobachtet haben, und die auf den Figuren 1 und 2 dargestellt sind.

Unter der Voraussetzung, daß die $FeAl_3$ -Kristalle zum monoklinen System gehören, hat Groth die Achsenverhältnisse folgendermaßen bestimmt:

$$a' : b' : c' = 1,5413 : 1 : 1,9158; \beta = 107^\circ 41'.$$

Gemäß den Ergebnissen unserer Untersuchung benötigt dieses Verhältnis 2 Korrekturen: 1. die eine Achse muß viermal vergrößert werden, d. h. $4a' : b' : c' = 6,1652 : 1 : 1,9158$; 2. muß es auf ein rhombisches Koordinatensystem umgerechnet werden.

Beim Ersetzen von $c = b'$ durch die von uns auf Grund der Debye-Aufnahme festgestellte Größe erhalten wir:

Nach dem korrigierten Achsenverhältnis von Groth	Gitterkonstante aus der Debye-Aufnahme
47,43 ₈ Å	$a = 47,43_4$ Å
8,07 ₆ Å	$c = 8,07_6$ Å
15,47 ₂ Å	$b = 15,45_6$ Å

d. h. eine vollständige Übereinstimmung.

Bei der Strukturuntersuchung der Legierungen Aluminium-Eisen-Silicium haben Fink und van Horn außer den Siliciumlegierungen auch die Interferenzen von der Verbindung $FeAl_3$ aufgenommen, und zwar an elektrolytisch gereinigtem $FeAl_3$ (von uns als »Reihe A« bezeichnet). Sodann wurden die Interferenzen von Aluminiumlegierungen mit 5 und 20% Fe bestimmt (von uns als »Reihe B« bezeichnet). Die Forscher geben die Werte d/n aus den Interferenzen an, ohne das $FeAl_3$ -Raumgitter zu bestimmen und die auf der Debye-Aufnahme erhaltenen Linien zu indizieren.

Wir haben zum Vergleich mit den Ergebnissen unserer Untersuchung die von Fink und van Horn angeführten Werte d/n in $\sin^2 \theta$ für Fe -Strahlung umgerechnet. Von 21 verschiedenen in diesen Untersuchungen fixierten Interferenzen wurden 13 auf der von uns erhaltenen Debye-Aufnahme festgestellt. (Sie sind in der Tab. I rechts mit einem Kreuz bezeichnet.) Außer diesen waren auf unserer Debye-Aufnahme noch 22 Interferenzen vorhanden, welche auch bei den Experimenten der oben genannten Forscher anwesend sein sollten. Die restlichen acht Interferenzen auf der Debye-Aufnahme wurden von uns nur infolge ihrer geringen Intensität nicht gemessen, aber es wurden entsprechende Interferenzen mit Hilfe der Dreh- und Schwenkaufnahmen des Kristalls erhalten. Wir haben neben den mit Interferenzen unserer Debye-Aufnahmen übereinstimmenden Linien auch diese acht Linien von Fink und van Horn indiziert. Es ergibt sich dann:

Aus Versuchen von Fink u. v. Horn					Aus den Ergebnissen unserer Untersuchungen	
Reihe A			Reihe B		$\sin^2 \theta$	(hkl)
d/n	$\sin^2 \theta$		d/n	$\sin^2 \theta$		
1.	3,08	0,098	3,10	0,097	0,097	(14. 2. 0)
2.	2,51	0,148	2,52	0,147	0,147	(8. 4. 2)
3.	—	—	2,46	0,154	0,154	(14. 2. 2)
4.	1,705	0,322	1,705	0,322	0,324	(3. 7. 3)
5.	1,625	0,354	—	—	0,355	(9. 7. 3)
6.	1,53	0,399	1,536	0,396	0,397	(3. 3. 5)
7.	—	—	1,495	0,418	0,417	(20. 8. 0)
8.	1,49	0,421	—	—	0,422	(26. 6. 0)

Gwyer und Phillips (L 14) haben in der schriftlichen Diskussion über diese Arbeit die Ergebnisse ihrer Berechnungen, um die von Fink und van Horn an $FeAl_3$ erhaltenen Interferenzen zu entziffern, dargelegt. Sie haben eine Übereinstimmung des Versuches mit den Berechnungen gefunden und angenommen, daß $FeAl_3$ ein kubisches Gitter mit einer Konstante $a = 4,4$ Å besitzt. Ihrer Meinung nach sollte die Elementarzelle 3 $FeAl_3$ -Moleküle (d. h. 12 Atome) enthalten; die erste Interferenz müßte somit (002) sein. Gemäß den in unserer Untersuchung angegebenen Tatsachen hält diese Lösung keiner Kritik Stand und muß somit wegfallen.

Ôsawa führt Untersuchungsergebnisse an $FeAl_3$ -Monokristallen an. Er stellt fest, daß die $FeAl_3$ -Struktur rhombisch ist, was auch unseren Experimenten entspricht. Die von Ôsawa angeführten Gitterkonstanten (entsprechend auch die Achsenverhältnisse) müssen gemäß unserer Untersuchung korrigiert werden, und zwar muß die Achse a'' viermal vergrößert werden.

Achsenverhältnis nach Ôsawa: $a'' : b'' : c'' = 1,468 : 1 : 1,954$

Anzahl der Atome in der Elementarzelle: $N = 104$.

Bezeichnungen von Ôsawa	Konstanten von Ôsawa	Von uns korrigiert	Von uns bestimmt		Unsere Be- zeichnungen
			aus d. Dreh- aufnahme	aus d. Debye- Aufnahme	
a''	11,870 Å	47,580 Å	47,616 Å	47,434 Å	a
b''	8,088	8,088	8,111	8,076	c
c''	15,804	15,804	15,485	15,456	b

Bei Berücksichtigung dieser Korrektur kann man die Übereinstimmung als absolut befriedigend betrachten, was wir in unserer vorläufigen Mitteilung (L 17) bereits erwähnt haben.

Zusammenfassung.

Auf Grund von Laue-, Dreh-, Schwenk- und Debye-Aufnahmen wurde festgestellt:

$FeAl_3$ besitzt eine Struktur rhombischer Symmetrie. Gitterkonstanten: $a = 47,43$ Å, $b = 15,46$ Å, $c = 8,08$ Å.

Zahl der Atome in der Zelle: $N_A = 400$. Berechnete Dichte: $\rho = 3,811$, Translationsgruppe: Γ_v'' (allseitig flächenzentrierte). Raumgruppe: V_h^{23} .

An der Arbeit beteiligten sich meine Mitarbeiter: N. G. Sewastjanow und J. M. Golowtschiner, denen ich in bezug auf die Experimente wie auch in bezug auf die Berechnungstechnik sehr verbunden bin und ihnen hiermit meinen besten Dank ausspreche.

Literaturverzeichnis über $FeAl_3$.

1. Roberts-Austen, W. C., Proc. Instn. mech. Engr. 1895, 245—248.
2. Brunck, O., Ber. dtsh. chem. Ges. 1901, 2733—2735.
3. Guillet, L., Le Génie Civil 41 (1902) 379, 380.
4. Groth, P., Chem. Krystallogr. Verl. W. Engelmann. 1. Teil. 45 (1906) 47—48.
5. Gwyer, A. G. C., Z. anorg. Chem. 57 (1908) 126—133.
6. Kurnakow, N., Urasow, G., und Grigorjew, A., Iswestia Instituta Fisiko-Chimitscheskogo Analisa 1919, 1, 11. Z. anorg. u. allgem. Chem. 125 (1922) 207—227.
7. Rosenhain, Archbutt und Hansen, Eleventh Report of the Alloys Research Committee of the Institution of Mechanical Engineers 1921.
8. Dix, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 25, II (1925) 120—136.
9. Murakami, T., and Jzawa, M., Kinzoku no Kenkyu 4 (1927) 467—477.
10. Gwyer, A. G. C., and Phillips, H. W. L., J. Inst. Metals 88, 2 (1927) 29—83.

11. Gwyer, A. G. C., Phillips, H. W. L., and Mann, L., J. Inst. Metals **40** (1928) 297—358.
12. Ageew, H. W., and Uher, Olga I., J. Inst. Metals **44** (1930) 83—96.
13. Fink, W. L., and Horn, K. R., Trans. Amer. Inst. of Min. and Metallurg. Engineers. Inst. of Metal Division **1981**, 385—395.
14. Gwyer, A., and Phillips, H., Trans. Amer. Inst. of Min. and Metallurg. Engineers Inst. of Metal Division **1981**, 393.
15. Akimow, G. W., und Oleschko, A. S., J. Fisitscheskoi Chimii **8** (1932) 336—44.
16. Ôsawa, A., The Science Reports of the Tôhoku Imperial University. First series **22** (1933) 803, 823.
17. Bachmetew, E., Z. Kristallogr. (A) **88** (1934) 179—181.

Röntgenographisches Laboratorium WJAM (Wissenschaftl. Forschungsinstitut für Aero-Materialien), Moskau, Radio-Straße 17.

Eingegangen am 30. Juni 1934.

Laue Diagrams of Deformed Crystals.

By

W. F. Berg in Manchester.

(With 5 figures.)

In an earlier paper¹⁾ Laue diagrams of deformed crystals are looked at from the following point of view. Of the three interference conditions of Laue two refer to a cross-grating which is usually adjusted, as nearly as possible, perpendicular to the incident beam. The third condition depends upon the fact that a large number of these cross-gratings are equally spaced along the incident beam²⁾. One reason for separating the conditions in this way is that it enables one to show quite generally how the whole diagram is altered if the crystal is deformed or displaced. Another reason is that the spectrum due to a cross-grating remains practically unaltered if the grating is tilted through a small angle, whereas the third condition is very sensitive to small variations in the position of the crystal. This third condition defines a cone having a line perpendicular to the planes of the cross-grating as axis. If the crystal is tilted the cone moves, its form remaining unaltered, to a first approximation, as if it were fixed to the crystal.

Let us assume the deformation of a crystal to consist of the bending of the planes round an axis perpendicular to the incident beam. The different parts of the crystal which are met by the incident beam are thus differently orientated. The diagram of a distorted crystal will be similar to a spectrum of a cross-grating, since the third condition does not hold any more for the whole crystal, but the two first conditions are still unchanged. It can thus be shown that a quite general deformation of a crystal consisting of a bending of the crystal round three axes perpendicular to each other will mainly result in showing up the whole cross-grating spectrum.

These considerations were made for Laue diagrams in which the deviation of the X-rays is small (transmitted Laue diagrams). They do not hold for diagrams in which the deviation of the X-rays is nearly 180° (reflected Laue diagrams). It will be shown in this paper how the same point of view is useful in describing the alteration of a reflected Laue diagram of a distorted or displaced crystal.

1) Z. Kristallogr. (A) 88 (1932) 348.

2) For simplicity a cubic lattice is always considered in this paper.

Let us imagine that we turn an undistorted crystal through a certain angle about an axis perpendicular to the incident beam. The paths traced by the Laue spots in the photographic plate are then the same as the elongation of the Laue spots produced by a distorted crystal which is bent round the same axis. For the reflected cross-grating spectrum will move through an angle twice as big as the angle through which the crystal has been moved, whereas the cone due to the third condition moves approximately through the same angle as the crystal.

The resulting movement of the spots is quite different from their movement in the transmitted diagram. In the transmitted diagram the spots move in a direction radial with respect to the point where the direct beam strikes the photographic plate. In the reflected diagram they all move essentially in the same direction which is perpendicular to the axis of rotation. As a consequence, a crystal deformed in a general way, e. g. a crystal bent round three axes perpendicular to each other will give a diagram in which the spots are smeared in all directions.

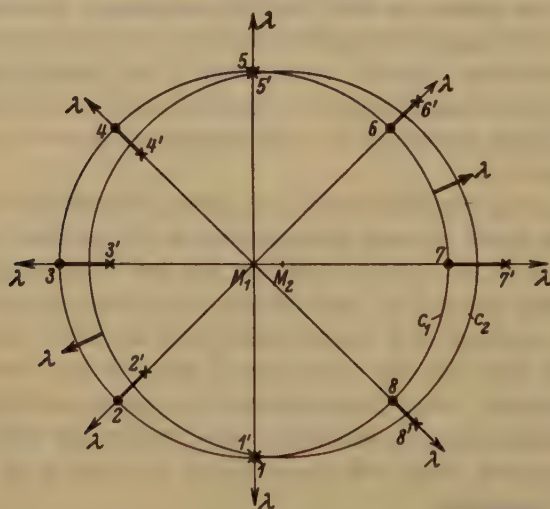


Fig. 1 shows schematically Laue spots near the centre of the diagram in two different settings of the crystal in transmitted light. The axis of tilt is 1—5, (●) 1 . . . 8 are the spots of the first setting, all of the same wave-length, which are situated on the intersections of the cross-grating spectra M_1 —1 . . . M_1 —8 and the cone c_1 . M_1 is the centre of the diagram and of c_1 , M_2 the centre of c_2 . If the crystal moves into position 2, the cross-grating spectra stay, but the cone moves into position c_2 . Now its wave-length does not fit the wave-length of the cross-grating spectra where it intersects them. The new spots (×) 1' . . . 8' lie on the cross-grating spectra outside the intersections of c_2 with these spectra, seen from the old spots, and on different cones, as they have now different wave-lengths.

The movement of the Laue spots if a crystal is turned through an angle round an axis perpendicular to the incident beam is shown in more detail in the figures 1 and 2. They show very schematically the diagrams for two slightly different settings of a crystal in transmitted light (fig. 1) and in reflected light (fig. 2).

Fig. 1: M_1 is the place where the direct beam strikes the photographic plate. The lines $M_1-1 \dots M_1-8$ are cross-grating spectra and the Laue spots (\bullet) are selections from those spectra which are made by the cone the trace of which on the plate is c_1 . There are different cones of different angles but of the same axis, for every wave-length λ of the incident beam, the angle becoming smaller for smaller λ . The spots occur, where the wave-length corresponding to the cross-grating spectrum and to the cone is the same. For these figures it is assumed that the spots 1 \dots 8 have the same wave-length and therefore lie on one cone (circle c_1).

If we move the crystal into the position 2, by tilting it about the axis 1—5, the spectra $M_1-1, \dots M_1-8$ remain unaltered, whereas the cone c_1 for a certain wavelength moves into the position c_2 , where its wave-length no longer fits the wave-length of the cross-grating spectrum. The spots of the second setting 1' \dots 8' ¹⁾ have different wave-lengths, each now belonging to a different cone of a different angle. The new spots are situated on the cross-grating spectra, nearer to the centre M_1 on the left hand side, and further away from the centre on the right hand side of the diagram, than the intersections of c_2 and of the cross-grating spectra. It is to be noted that they all move in a radial direction, from or towards M_1 .

Thus the symmetry of the diagram is spoiled even by a small error in the adjustment of the crystal.

The elongation the spots would show if the crystal were deformed by a bending about the same axis 1—5 is denoted by the fat tracks 1—1' \dots 8—8'.

Fig. 2: For a reflected diagram the angular displacement of the cross-grating spectra is twice as big as that of the crystal, whereas the cone moves through the same angle as the crystal. But in this case the angles of the cones become bigger for smaller wave-lengths. In the same way as in fig. 1 we find the Laue spots 1' \dots 8' for the second setting, marked (\times). But now they are situated somewhere between the old spot 1 \dots 8, marked (\bullet), and those points on the moved cross-

1) The amount of this movement is easier seen from Braggs law. E. g. spots 3 and 7 will move through an angle twice as big as the angle between the two settings of the crystal.

grating spectra, which have the same wave-length as the spots of the first setting had. These points are $1'' \dots 8''$, marked (\circ). It will be noted that the spots move all in nearly the same direction, which is perpendicular to the axis of rotation (the axis of bending respectively)

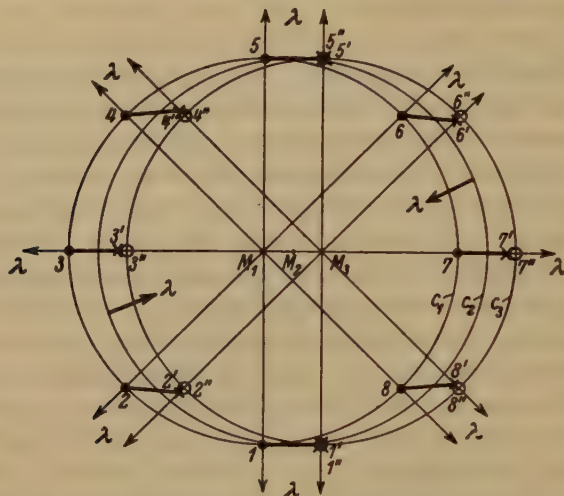


Fig. 2 shows the same as fig. 1 but for reflected diagrams. The letters have the same meaning as those in fig. 1. $M_2-1'' \dots M_2-8''$ are the cross-grating spectra of the second setting. (\circ) $1'' \dots 8''$ are the places on the cross-grating spectra for the second setting which have the same wave-length as the spots of the first setting (\bullet) had.

and by nearly the same amount. Thus the change in the symmetry of the diagram for a certain error in adjustment of the crystal is much smaller than it is for a diagram in transmitted light¹⁾. One can see this from the relative position of the spots of the second setting $1' \dots 8'$ (\times) and those points $1'' \dots 8''$ (\circ) where the spots would be, had the whole diagram been moved without distortion.

One less important point has been left out of the above considerations, which tends to make the distortion of a reflected diagram still smaller: for not only does the centre of the cross-grating spectrum move through an angle twice as big as the difference in the setting of the crystal, but there is also a small distortion of the spectrum. This distortion is bigger the further away from the centre the spot is we look at and vanishes

1) Addition in proof: This property of reflected diagrams has been used by W. Boas and E. Schmid. "Metallwirtschaft" 10 (1931) 49 and "Naturwissenschaften" 20, 416, 1932.

near the centre. For example, if we move the crystal 1° , a spot on the cross-grating spectrum deflected 45° from the incident beam situated in a plane perpendicular to the axis of tilt of the crystal will move through an angle of 2.4° (instead of 2° as assumed before). It does not seem to be worth while to give the calculations in detail as they are very simple. But the tendency of this distortion is to move the actual Laue spots still nearer to the points $4'' \dots 8''$ ¹⁾ in fig. 2. That means that the distortion of the diagram if there is an error in adjustment of the crystal becomes still smaller for a reflected diagram.

To illustrate the above results two figures are given.

Fig. 3 shows two diagrams in transmitted light taken on the same photographic plate. The difference in setting of the crystal is 2° . The spots of the second setting are marked with crosses. The crystal was rocksalt. Fig. 4a gives two diagrams in reflected light also taken on one plate. The difference in setting of the crystal was also 2° . In fig. 4b two such diagrams are copied one upon the other, so that the spots cover each other as nearly as possible. One sees that they cover each other nearly perfectly. From the distance of the fiducial marks F one can find how far the one diagram had to be moved to make the spots cover each other.

These results enable us to treat the diagrams of a crystal deformed in a general way. We describe this deformation, as long as it is small, as a bending of the crystal round three axes perpendicular to each other. We chose the incident beam as one of these axes and two arbitrary directions perpendicular to it as the others. A bending round the incident beam as axis will produce an elongation of the spots in a tangential direction with respect to the centre of the diagram, both in the transmitted and in the reflected diagram. This elongation is small, however, compared with the elongation produced by a bending round an axis perpendicular to the incident beam²⁾. Therefore the two axes of bending perpendicular to the incident beam have a much bigger influence than the axis parallel to the incident beam. As these axes, in the case of a transmitted diagram, tend to elongate the spots in a radial direction, one generally gets diagrams with radial stripes from deformed crystals, for which reason they are called Asterism diagrams.

1) Actually the application of Bragg's law shows that the spots 3 and 7 move to $3''$ and $7''$, as they move through an angle twice as big as the angle through which the crystal has been tilted.

2) Compare the earlier paper of the author, l. c. and also W. L. Bragg in: "The crystalline State" Vol. I. G. Bell & Sons Ltd. London 1933.

For a diagram in reflected light a bending round the two axes perpendicular to the incident beam means an elongation of the spots perpendicular to each of the axes of bending, i. e. a general smearing out

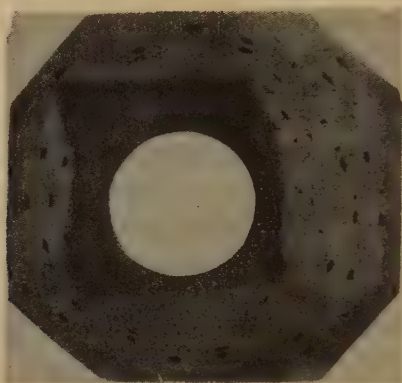


Fig. 3 shows two diagrams of a rocksalt crystal taken in transmitted light for two different settings of the crystal which differed by an angle of 2° . Note the change in symmetry of the diagram which is due to the migration of the spots from or towards the centre of the diagram.

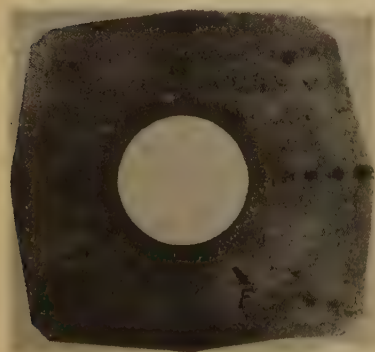


Fig. 4a.

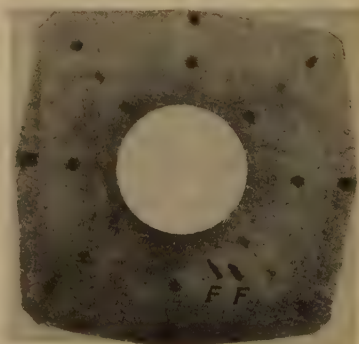


Fig. 4b.

Fig. 4a shows two diagrams in reflected light. The settings of the crystal also differed by 2° .

Fig. 4b shows two such diagrams copied one upon the other, so that the spots cover each other as nearly as possible. The distance of the two fiducial marks shows, how far the one diagram had to be shifted. (The fiducial mark is due to the scattering of the X-rays in the slit system of the camera. The distance between crystal and photographic plate was the same for fig. 3 and 4: about 27 mm.)

of the spots. Therefore diagrams in reflected light are not very suitable to test crystal which are badly deformed in a general way. Often, however, crystals are only bent round one axis and if that is so, the axis of bending can very easily be found from a reflected diagram.

Summary.

From a point of view which considers the three Laue conditions as (a), two conditions defining cross-grating spectra due to a cross-grating nearly normal to the incident beam, and (b) the third condition, defining a cone, the following facts are plausibly explained:

Laue spots of a deformed crystal are elongated in a radial direction if the diagram is taken by transmitting X-rays.

The Laue spots of a crystal deformed in a general way are smeared out in all directions in a diagram taken by reflecting X-rays.

The Laue spots of a diagram of a crystal the deformation of which consists of bending round an axis normal to the incident beam, are elongated in a direction perpendicular to the axis of deformation.

A reflected Laue diagram is comparatively insensitive against errors in setting of the crystal.

I wish to thank the Imperial Chemical Industries Ltd. London for a grant which made this research possible. I also wish to thank Professor W. L. Bragg, in whose Institute the research was done.

Received August 21st 1934.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Zur Trachtmessung an Kristallbildern.

Von H. Tertsch in Wien.

(Mit 5 Textfiguren.)

Vor Jahren wurde in dieser Zeitschrift die allgemeine Lösung der Aufgabe gegeben, aus einem parallelperspektivischen Kristallbild (winkelrichtige Konstruktion vorausgesetzt) jene Schnitte und Risse zu gewinnen, die zur Ermittlung der die Tracht kennzeichnenden Zentraldistanzen notwendig sind¹⁾. Die Aufgabe läuft darauf hinaus, jene Projektionsrichtung (»Winkelpunkt«) bzw. Bildebene zu ermitteln, in der der Kristall parallelperspektivisch projiziert wurde. Ist einmal der Winkelpunkt und damit die Lage der Zeichenebene gegeben, so läßt sich das Kristallbild leicht mit der stereographischen (oder gnomonischen) Projektion des Kristalles parallel stellen und dann jene Reihe von Rückdrehungen vornehmen, die zur Ermittlung des Kopfbildes (Grundrisses) oder anderer wichtiger Risse (Auf- und Seitenrisse) nötig sind.

Die Projektionsrichtung und die dazu normale Bildebene lassen sich nun aus jedem Bild einer körperlichen Ecke des Kristalles dadurch gewinnen, daß man die aus der stereographischen Projektion ermittelbaren Kantenwinkel mit ihren am Bild ablesbaren Projektionen in Beziehung setzt. Die Lösung dieser Aufgabe ist nicht allzu schwierig, aber überaus langwierig und wird darum wohl in der früher veröffentlichten Form nur sehr selten zur Durchführung kommen²⁾.

Bei höhersymmetrischen Kristallen ergeben sich auch noch andere Möglichkeiten, die Lage des zur Bildkonstruktion verwendeten Winkelpunktes aus dem Bilde selbst zurück zu konstruieren, die so viel einfacher sind und rascher zum Ziele führen, daß es vielleicht nicht unangebracht erscheint, ausführlicher als dies in der seinerzeitigen Veröffentlichung geschah, das Verfahren darzustellen.

Die im folgenden gegebene Möglichkeit der Rückermittlung des Winkelpunktes gilt nur für Systeme mit rechtwinkligen Bezugsachsen, bzw. solchen, in denen drei aufeinander normale Kristallkanten-

1) Tertsch, H., Verwendbarkeit parallelperspektivischer Kristallbilder zu Trachtmessungen. Z. Kristallogr. 47 (1910) 630.

2) Die seinerzeitige Darstellung bezog sich allerdings auf die Kristallzeichnung mit Hilfe der gnomonischen Projektion. Da aber der Winkelpunkt auch in diesem Falle die stereographische Projektion der Leitebenen-(Zeichenebenen-)Normale ist, muß im Falle der Verwendung der stereographischen Projektion zur Kristallzeichnung nur beachtet werden, daß die »Leitlinie« hier zur »zyklographischen Projektion der Zeichenebene« wird, also zu jenem Großkreis, für den der Winkelpunkt Pol ist. Durch Vermittlung des Winkelpunktes werden die Schnitte dieser Zeichenebenenprojektion mit jenen Zonen, deren Kanten zu zeichnen sind, in den Grundkreis übertragen. Die Tangenten in den so ermittelten Punkten des Grundkreises geben dann die gesuchten Kantenrichtungen. Das Azimut des Winkelpunktes gibt die Richtung der Vertikalkanten.

richtungen gegeben sind¹⁾. Außerdem muß noch die Lage der Basiskante eines Vertikalprismas (bzw. die Kantenrichtung = Zonenachse der Zone $[hk0-001]$) gegeben sein. Sind diese Richtungen aus dem Kristallbild zu entnehmen, so ist auch die Bestimmung des verwendeten Winkelpunktes recht leicht.

An dem Bilde müssen also sichtbar oder ableitbar sein: Kantenrichtung der Zone $[010-001]$ (x -Achsenrichtung), jene der Zone $[100-001]$ (y -Achsenrichtung), die Vertikalkante (z -Achsenrichtung) und die Kantenrichtung der Zone $[hk0-001]$ ²⁾.

Bei Modellbildern kann man aus der symmetrischen Verteilung der dargestellten Flächen leicht die drei Achsenrichtungen ermitteln, auch wenn die dazu parallelen Kantenrichtungen am Bild nicht vorhanden sind, also auch bei einer durchaus pyramidalen Tracht ohne Flächen der Hauptachsenzonen. Bei Bildern natürlicher, verzerrter Kristalle ist die Gewinnung dieser vier Richtungen aus dem Bilde nicht unter allen Umständen möglich. Manchmal führen Parallelverschiebungen geeigneter Kanten zum Ziele³⁾. Ist das aber nicht durchführbar, dann muß allerdings auch bei hochsymmetrischen, aber nur in Verzerrung dargestellten Kristallen das früher veröffentlichte, sehr umständliche Rekonstruktionsverfahren angewendet werden.

Die Fig. 2a soll den Zusammenhang zwischen den drei aufeinander normalen Achsen und der Kantenrichtung der Zone $[hk0-001]$ mit den aus dem Winkelpunkt W gewonnenen Bildern dieser vier Richtungen deutlich machen. Die zyklographische Projektion der Zeichenebene ist im Großkreis FGH

1) Da diese Möglichkeit auch bei dem hexagonalen System vorhanden ist (Hauptachse und Basiskanten von $10\bar{1}0$ und $12\bar{1}0$), bzw. bei dem trigonalen System in der Bravais'schen Achsenannahme, so bleiben in der folgenden Darstellung nur das monokline und das triklin System grundsätzlich ausgeschaltet.

2) Im hexagonalen und trigonalen Systeme sind es natürlich nicht die wirklichen Koordinatenachsen, sondern jene rechtwinkligen Achsen, die in der vorhergehenden Anmerkung erwähnt wurden.

3) Aus der beigegebenen Fig. 1 (Abbildung der vorderen Ecke eines Aragonites von Korlát) ist ohne weiteres die Richtung der x -Achse ($011-012$ -Kante), jene der z -Achse (Vertikalkante) und die Kante der Zone $[110-001]$ (gegen 111) zu entnehmen. Es fehlt dagegen die y -Richtung. Verschiebt man die $(110-1\bar{1}1)$ -Kante parallel bis zu A , bzw. die $(0\bar{1}1-1\bar{1}1)$ -Kante bis B , so grenzt sich die linke Pyramidenfläche nur mit den Kanten gegen 110 , $0\bar{1}1$ und 111 ab. Kann man die über derselben Kante AB stehende 111 -Fläche mit den gleichartigen Kanten begrenzen, dann zeigen sich beide Flächen in modellartiger Ausbildung. Dazu ist durch B eine Parallele zur 011 -Kante zu legen und mit der Verlängerung der 110 -Kante zum Schnitt zu bringen. Die Verbindung der so gewonnenen Eckpunkte C und D gibt dann die Richtung der y -Achse.

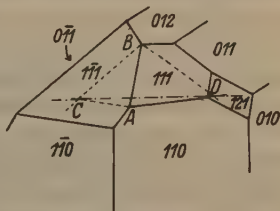


Fig. 1. Vordere Ecke eines Aragonitkristalles von Korlát (nach Liffa). Konstruktion der y -Achse aus dem parallelperspektivischen Bild.

auf die Länge $CD = C_1D_1$ verkürzen und erhält im ähnlichen Dreieck MC_1D_1 durch P_1 das richtige Teilungsverhältnis. ($C_1P_1 = CP'$.)

Das Umlappen im Azimut α erfolgt um den zur zyklographischen Projektion der Zeichenebene gehörigen Durchmesser FH , der natürlich auf MW und damit auf der Richtung der z -Achse im Bilde senkrecht stehen muß. Neben der Projektion der vier Richtungen ist also noch die Umlappachse bekannt.

Stellt man sich diese Umlappung räumlich vor, so erkennt man sofort, daß die Gerade $CP''D$ Erzeugende eines Drehkegels ist, dessen Drehachse FMH ist und dessen Spitze in E liegt¹⁾. Jeder Punkt dieser Geraden beschreibt Kreisbahnen, die zu FHE senkrecht liegen und die sich darum in der Zeichnung als Parallele zur z -Richtung (MB) darstellen müssen. Es gilt nun, unter Festhaltung der Spitze in E die Erzeugende CD solange zu drehen, bis MCD zu dem rechtwinkligen Dreieck $MC'D'$ wird, d. h. bis die Richtungen der x - und y -Achse und der Prismennormalen MP'' in die Ebene des Grundkreises fallen.

Das Erreichen dieser Lage erkennt man daran, daß nur in der Grundkreisebene die Prismennormale sich wirklich als Normale zur Prismenspur darstellt. Es ist also jene Lage aufzusuchen, in der MP' und $P'E$ (bzw. $C'D'$) aufeinander senkrecht stehen.

Das ist leicht aus dem Winkel im Halbkreis mit $2r = ME$ zu ermitteln. Da die Parallelen zur z -Richtung, durch die Punkte C , P' und D gezogen, die Projektionen der Ebenen jener Kreisbahnen geben, auf denen sich bei dem Umlappen die gegebenen Punkte bewegen müssen, liefert der Schnitt des über ME konstruierten Halbkreises mit der Spur der $P'P''$ -Bahn den verlangten Durchstoßpunkt der Prismennormale mit der Prismenspur. Durch Verbindung von P' mit E sind auch C' und D' festgelegt, Punkte, die ihrerseits auf den Parallelen CC' und DD' gleiten. Bei richtiger Konstruktion in allen Teilen müssen nun die Geraden MC' und MD' genau mit der Lage der x - und y -Achse in der Projektion stimmen und ebenso auch die Gerade $C'D'$ parallel zur Tangente im Punkte P des Grundkreises liegen. Damit ist aber der gesuchte Azimutwinkel α richtig festgelegt.

Aus diesem eindeutigen Zusammenhang zwischen Projektion und Kristallbild ist nun leicht die für den angegebenen Zweck erforderliche Umkehrung abzuleiten.

Aus einem gegebenen Kristallbild soll zunächst α gesucht werden. Man zeichnet hierzu aus dem Bilde mit möglichster Genauigkeit und in ziemlich großem Maßstabe die verlangten vier Richtungen und die durch M gelegte Drehachse FH (senkrecht zur Vertikalrichtung) heraus. Das Bild der Prismenkante wird mit FH zum Schnitt gebracht (E). Dann fertigt man eine stereographische Projektion des Kristalles mit den daran beobachteten Flächen an und zieht die Spur des benützten Prismas $hk0$ und die zugehörige Normale MP . Mit der Kantenlänge CD wird dann eine Parallele zur Prismenspur gezogen,

1) Falls das Azimut von W (α) mit dem Winkelabstand ($100 - hk0$) zusammenfiel, wird die Prismenspur parallel zum Durchmesser FH und damit wird auch die weitere Konstruktion unmöglich, weil es dann keinen im Endlichen liegenden Schnittpunkt E mehr gibt.

um durch die Prismennormale (P_1) das richtige Teilungsverhältnis zu bekommen, d. h. jenen Punkt P'' auf CD zu finden, der nach der Umklappung zum Fußpunkt der Prismennormalen (P') werden muß. Die Strecke C_1P_1 wird als CP'' auf dem Bild der Prismenkante aufgetragen.

Nun legt man durch C , P'' und D Parallele zur z -Richtung, als Spuren jener Kreisbahnen, auf denen sich bei der Umklappung die genannten Punkte bewegen müssen. Sodann erfolgt die Konstruktion des Halbkreises über ME . Der Schnitt mit der z -Parallelen durch P'' liefert den gesuchten Punkt P' und die Verbindung dieses Punktes mit E die in den Grundkreis gedrehte Prismenspur, die sich durch die beiden, durch C und D gehenden z -Parallelen in C' und D' begrenzt. Als überaus scharfe Kontrolle dient die Ausfertigung des Dreieckes $MC'D'$, das bei richtiger Konstruktion (auch des verwendeten Bildes!) genau rechtwinkelig sein muß. Das gesuchte Azimut ist durch den Winkel $\alpha = \sphericalangle C'MA$ gegeben.

Handelt es sich bloß um die Ermittlung eines kantenrichtigen Kopfbildes aus dem gegebenen Kristallbild, so würde die Angabe des Winkelpunktazimutes (α) schon hinreichen. Jedenfalls ist damit schon eindeutig die Lage des parallelperspektivischen Kristallbildes im Verhältnis zur stereographischen (oder gnomonischen) Projektion festgelegt. Dazu muß nur die Vertikalkantenrichtung des Bildes mit dem Winkelpunkt-Azimut der Projektion genau parallel gestellt werden.

Da zum Aufsuchen des Kopfbildes nur das Umklappen um die Rollachse FH nötig ist, wobei sich alle Eckpunkte des Kristalles in Ebenen bewegen, die auf der Zeichenebene senkrecht stehen und deren Spuren mit der Vertikalrichtung parallel laufen, so hat man durch jeden Punkt des Bildes Ordner parallel dem Winkelpunkt-Azimut zu legen, wodurch sich im Kopfbild die ihrer Richtung nach aus der Projektion gegebenen Kanten hinsichtlich ihrer richtigen Länge von selbst begrenzen.

Zur Trachtermittlung reicht aber die Konstruktion des Kopfbildes allein nicht aus; es muß unbedingt dazu noch mindestens ein zweiter, zum Kopfbild normaler Riß gegeben sein. Man wird also trachten, noch ein Bild parallel 100 oder 010 zu gewinnen. Dazu muß aber nicht nur das Azimut des Winkelpunktes, sondern auch sein Abstand vom Grundkreis (β) gegeben sein, denn es muß bekannt sein, in welchem Maße sich infolge der Neigung der Zeichenebene die Vertikalkanten verkürzen (Verkürzungsfaktor). Läge der Winkelpunkt in M , dann erschiene das Dreieck MCD unverzerrt als $MC'D'$, läge er im Grundkreis, dann verkürzte sich dasselbe Dreieck zu einer Geraden. Von allen durch M gezogenen Geraden im Dreieck MCD ist MA (bzw. MB) die einzige, die bei der Umklappung immer in der gleichen Ebene bleibt. In Fig. 2 sieht man, daß die in wahrer Größe als MA erscheinende Gerade parallel z durch M im Kristallbild auf die Länge MB verkürzt wird.

Wie Fig. 3 zeigt, muß die im Grundkreis liegende Strecke MA sich bei der Abbildung unter dem Winkel β als MB darstellen, wobei das Dreieck MAB bei B rechtwinkelig ist. Für dieses, den Winkel β enthaltende Dreieck sind nach Fig. 2 die Größen MA und MB aus der Rekonstruktion des Winkelpunkt-Azimutes sofort ablesbar. Es ist also über MA ein Halbkreis zu konstruieren und darauf von M aus MB abzutragen. $\sphericalangle MAB$ ist dann der gesuchte Winkel β , d. h. die Neigung der Projektionsstrahlen gegen die Grund-



Fig. 5. Die mit α durchgeführte Rekonstruktion des Kopfbildes aus dem parallelperspektivischen Bilde des Aragonites von Korlát.

Schwierigkeiten, wie auch wahrscheinlich der mehrfachen Übertragung und Parallelverschiebung der Kanten aus dem publizierten Bild auf das Zeichenblatt waren, daß das bestimmende Dreieck $MC'D'$, wie man leicht nachprüfen kann, nicht genau rechtwinklig wurde. Der Winkel α ist also nicht absolut dem Winkelpunktazimut gleich. Der Fehler ist aber so gering, daß die mit α durchgeführte Rekonstruktion des Kopfbildes genau zu dem gleichen Ergebnis führte, wie es das ursprüngliche Bild zeigt (Fig. 5). Aus Raumangel wird auf die Wiedergabe der zugehörigen stereographischen Projektion verzichtet, doch wurde in Fig. 4 sowohl die Bestimmung des Azimutes (α), wie auch der Neigung des Projektionsstrahles (β), somit also der Raumlage des Winkelpunktes, vorgenommen. Mit diesen Werten läßt sich dann leicht irgendein geeigneter Vertikalriß aus dem Kopfbild und dem gegebenen Kristallbild konstruieren, womit alle Grundlagen für die Ermittlung der Zentraldistanzen gegeben sind.

In allen Fällen, wo es also möglich ist, die Kristallform auf ein rechtwinkliges Achsenkreuz (das nicht mit dem Achsenkreuz des Systemes gleich sein muß) zu beziehen, läßt sich in der angegebenen Art unter Verwendung einer Kante aus der Zone $[hk0-001]$ die Projektionsrichtung (Lage des Winkelpunktes) zurück ermitteln, mit der seinerzeit das Kristallbild konstruiert worden war. Damit ist die Möglichkeit der Herstellung von Grund- und Aufriß (oder Seitenriß) gegeben und daraus können wieder die für die Trachtbestimmung nötigen Zentral-

distanzenwerte abgelesen werden.

Eingegangen am 18. Juni 1934.

Ein graphisches Indizierungsverfahren von Drehkristallaufnahmen.

Von N. J. Seljakow und E. I. Sows in Leningrad.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die hervorragende Bedeutung der Drehkristallmethode für die Strukturanalyse ist bekannt. Der Wert des Verfahrens besteht bekanntlich in einer einfachen Bestimmung der Identitätsperioden und in der gegenüber der Methode von Debye einfacheren Reflexindizierung (im Falle, daß eine einfache Kristallrichtung Drehachse wird) sowie in der Bestimmung der Orientierung des Einkristalls.

Das übliche¹⁾ Verfahren der Indizierung ist in der folgenden Beziehung begründet:

$$hu + kv + lw = n; n = 0; \pm 1; \pm 2; \text{ usw.,}$$

wobei hkl die Indizes des Reflexes, uvw die Richtungsindizes der Achse sind, um welche die Kristalldrehung stattfindet und n die Schichtliniennummer bezeichnet.

Außerdem ist es erforderlich, die quadratische Funktion, bestimmt durch drei Identitätsperioden längs dreier nicht komplanarer Achsen und den drei Winkeln zwischen diesen Achsen zu kennen.

Schiebold²⁾ hat eine graphische Methode zur Indizierung der Drehkristallaufnahmen auf der Theorie des reziproken Gitters begründet gegeben. Auch für dieses Verfahren muß man im Grunde die quadratische Funktion des Gitters kennen.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, ein graphisches Verfahren der Indizierung der Drehkristallaufnahmen auf Grund der stereographischen Projektion des zu untersuchenden Kristalls³⁾ zu geben.

Um dieses Verfahren durchzuführen, muß eine stereographische Projektion des fraglichen Kristalls vorliegen und die quadratische Funktion bekannt sein. Als Kristallachse kann eine willkürliche Richtung gewählt werden. Im folgenden führen wir die Verwendung des Verfahrens für Kristalle des kubischen Systems durch. Für eine Verwendung in anderen Kristallsystemen bestehen keine grundsätzlichen Schwierigkeiten.

Das hier beschriebene Verfahren der Indizierung der Drehkristallaufnahmen ist auf die graphische Darstellung der Reflexionsbedingung für Flächen mit verschiedenen Indizes bei willkürlich angenommener Kristallorientierung hinsichtlich der Drehachse gegründet.

Nach Polanyi⁴⁾ wird diese Bedingung analytisch in folgender Weise ausgedrückt:

$$\eta_{(hkl)} \leq 90^\circ - \vartheta_{(hkl)}, \quad (1)$$

1) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 1927.

2) Schiebold, Fortschr. d. Mineral., II, 1927.

3) Die Idee der Methode wurde von N. J. Seljakow vorgeschlagen.

4) Polanyi und Weißenberg, Z. Physik 9 (1922) 123; 10 (1922) 44.

Röntgenaufnahme bestimmen; der dritte wird graphisch mit Hilfe des Wulfschen Netzes oder aus dem Verhältnis

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

bestimmt.

Die Indizes einer einfachen kristallographischen Form, die auf demselben Kreise liegende Reflexe erzeugt, werden unmittelbar aus der Vermessung der Röntgenaufnahme bei einem bekannten Abstand zwischen Film und Kristall bestimmt.

Wenn wir den Abstand der beiden Reflexe auf dem Kreise im oberen linken und im unteren rechten Quadranten (oder umgekehrt) mit $2l$ und den Abstand Kristall—Film mit R bezeichnen, so wird

$$\vartheta_{(hkl)} = \frac{1}{2} \arccos l/R \quad (3)$$

für eine plane Röntgenaufnahme »normal« aufgenommen, und

$$\vartheta_{(hkl)} = 90 - \frac{1}{2} \arccos l/R \quad (3')$$

für eine plane Röntgenaufnahme mit Rückstrahlverfahren aufgenommen.

Um die Indizes der einzelnen Reflexe, die zu einer einfachen kristallographischen Form gehören, zu bestimmen, muß man folgendermaßen verfahren:

Es wird auf Pauspapier die stereographische Projektion aller zu dieser einfachen Form $\{hkl\}$ gehörenden Flächen eingetragen. Am bequemsten benutzt man dazu eine Schablone der stereographischen Projektion eines kubischen Kristalls auf die Fläche eines Würfels.

In diese Projektion wird mit Hilfe des Wulfschen Netzes auch die Lage der Kristallachse (Drehachse) eingetragen.

Drehen wir die Projektionskugel um eine willkürlich ausgewählte Achse (speziell um eine der Würfelrichtungen) um einen Winkel so, daß die Richtung der Kristallachse auf dem Grundkreise der Projektion liegen muß. Die Projektionen der Flächen der Form $\{hkl\}$ werden sich dabei auf Kleinkreisen — nach den Breiten des stereographischen Netzes — bewegen.

Mit einer Drehung des Pauspapiers um das Zentrum der Projektion auf dem stereographischen Netz wird eine neue auf dem Grundkreise der Projektion befindliche Lage der Kristallachse mit den Polen der Projektion zur Übereinstimmung gebracht.

Um das Zentrum der Projektion zeichnen wir einen kleinen Kreis mit einem Halbmesser $r = 90^\circ - \vartheta_{(hkl)}$.

Wie zu sehen, ist das erhaltene Bild nichts anderes, als eine stereographische Projektion der Fig. 1 auf eine Fläche, die senkrecht zur Fläche des Bildes ist. Nur die Flächen der einfachen Form $\{hkl\}$ werden reflektiert, die bei der Drehung der Projektionssphäre um die Kristallachse (Drehachse) diesen Kreis mit dem Halbmesser $90^\circ - \vartheta_{(hkl)}$ schneiden (vgl. Fig. 2 u. 3).

Die Gleichung (2) im Falle von Reflexen derselben einfachen Form kann folgenderweise geschrieben werden:

$$\cos \varrho = \text{const.} \cos \delta_0 \quad (4)$$

woraus ersichtlich ist, daß ϱ und δ_0 in einer linearen Abhängigkeit voneinander stehen. Also wird die relative Lage der Projektionen der reflektierenden Flächen auf dem Pauspapier und deren Reflexe auf der Röntgenaufnahme gleich sein.

In Tab. I sind die graphisch bestimmten und die nach Formel (2) gefundenen Werte von $\cos \varrho$ zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist völlig genügend, wenn man bedenkt, daß die Genauigkeit des Wulfschen Netzes 1° nicht übersteigt.

Tabelle I.

hkl	$\cos \varrho$		Nr. der Flecke
	graphisch berechnet	beobachtet	
313	0,212	0,196	7
3 $\bar{1}$ 3	0,120	0,122	9
31 $\bar{3}$	0,245	0,257	11
402	0,117	0,137	13
204	0,091	0,106	15
$\bar{4}$ 02	0,054	0,079	17
$\bar{2}$ 04	0,000	0,000	19

In zweifelhaften Fällen kann durch Berechnung eine Nachprüfung von $\cos \varrho$ bei bekannten Indizes nach der Formel

$$\cos \varrho_{(hkl)} = \frac{h \cos \alpha + k \cos \beta + l \cos \gamma}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5)$$

erfolgen (siehe Tab. II).

Tabelle II.

Nr.	δ_0	$\cos \vartheta$	$\cos \delta_0$	$\cos \varrho$ beob.	$\cos \varrho$ ber.	hkl	$\cos \alpha$	$\cos \beta$	$\cos \gamma$	α	β	γ
1	45°	0,924	0,707	0,653	0,663	111	0,109	0,994	0,047	84°	6°	87°
2	51	0,924	0,629	0,580	0,600	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$						
3	54	0,924	0,588	0,543	0,532	$\bar{1}$ 11						
4	58	0,924	0,530	0,489	0,484	1 $\bar{1}$ 1						
5	83	0,896	0,122	0,109	—	200						
6	87	0,896	0,052	0,047	—	002						
7	43	0,269	0,731	0,196	0,186	313						
8	42	0,262	0,743	0,194								
9	63	0,269	0,454	0,122								
10	63	0,262	0,454	0,119	0,120	3 $\bar{1}$ 3						
11	17	0,269	0,956	0,257								
12	15	0,262	0,966	0,253	0,270	31 $\bar{3}$						
13	30	0,158	0,819	0,137								
14	20	0,146	0,940	0,137	0,120	402						
15	48	0,158	0,669	0,106								
16	43	0,146	0,731	0,107	0,093	204						
17	60	0,158	0,500	0,079								
18	58	0,146	0,530	0,077	0,077	$\bar{4}$ 02						
19	90	0,158	0,000	0,000								
20	90	0,146	0,000	0,000	0,007	$\bar{2}$ 04						

1) Die Werten von $\cos \varrho$, welche durch Klammern verbunden sind, waren für zwei benachbarte Flecken vom Dublett CoK_{α,α_1} erhalten worden.

Als Beispiel wird die Indizierung von Röntgenaufnahmen, die »vorwärts« und »rückwärts« an einem Aluminiummonokristall mit dem Würfel nahe-
liegenden Orientierungen aufgenommen wurden, angeführt (Tab. I u. II),

Zusammenfassung.

Es wird eine graphische Methode der Indizierung von Drehkristall-
aufnahmen um eine willkürliche Achse mitgeteilt.

Zentral-Metallforschungs-Institut in Leningrad.

Eingegangen den 15. September 1934.

Bemerkung zur Systematik der eindimensionalen Raumgruppen.

Von Ernst Alexander in Jerusalem.

Von verschiedenen Seiten¹⁾ wurde ich darauf aufmerksam gemacht, daß mir in der gleichlautenden Arbeit (Z. Kristallogr. 70 (1929) 367) ein Fehler unterlaufen ist.

Die dort angeführten Gruppen \mathcal{C}_{rr}' und \mathcal{D}_{rr}' haben nämlich keine selbständige Bedeutung. Ein Beweis sei im nachfolgenden gegeben.

Gleichwertige Punkte jeder Raumgruppe dürfen keine Häufungsstelle haben (vgl. Z. Kristallogr. 70 (1929) 377).

Für die Schraubungsgruppen \mathcal{C}_{rr}' bzw. \mathcal{D}_{rr}' folgt daraus, daß auf einem Zylinderstück von endlicher Höhe nur eine endliche Anzahl von gleichwertigen Punkten liegen kann. Wählt man dies Zylinderstück ausreichend hoch, nämlich so, daß mindestens zwei gleichwertige Punkte auf ihm liegen, so folgt aus der Definition der Gleichwertigkeit, daß das, was für dies Zylinderstück gilt, auch für jedes andere gleichwertige Stück und damit für die gesamte Raumgruppe gelten muß.

Wenn aber auf einem Zylinderstück von endlicher Höhe nur endlich viele gleichwertige Punkte liegen können, muß es eine Schraubung mit kleinster Vertikalkomponente²⁾ geben. Diese kleinste Vertikalkomponente ist entweder $\tau = 0$ oder $\tau \neq 0$. Dementsprechend sind zwei Fälle zu unterscheiden:

Fall 1. $\tau = 0$. Eine Operation mit $\tau = 0$ ist eine reine Drehung³⁾. Diese Gruppen sind also mit den Gruppen \mathcal{C}_r^n bzw. (\mathcal{D}_r^n) , die rationale Drehung und irrationale Schraubung enthalten, identisch. Man verifiziert leicht, daß dieser Fall bei den Gruppen \mathcal{C}_{rr}' (bzw. \mathcal{D}_{rr}') für $M, N \neq \text{rel. prim.}$ immer

1) Schubnikow, A., Leningrad und Nowacki, W., Zürich. Beiden Herren sei auch an dieser Stelle für ihre freundlichen Mitteilungen bestens gedankt.

2) Unter »vertikal« ist hier und im folgenden zu verstehen »in Richtung der Achse«.

3) Der Beweis braucht nur für Raumgruppen ohne horizontale Achsen und Spiegelebenen geführt zu werden, für die dieser Satz stets gilt.

eintreten muß, und daß die Gruppen \mathfrak{G}_r^n (bzw. \mathfrak{D}_r^n) tatsächlich stets auch durch zwei unabhängige irrationale Schraubungen darstellbar sind.

Fall 2. $\tau \neq 0$. Dann sind alle möglichen Operationen der Gruppe als Potenzen dieser Schraubung mit kleinster Vertikalkomponente darstellbar, es liegen also die Raumgruppen \mathfrak{G}_r (bzw. \mathfrak{D}_r) vor.

Beweis: $\mathfrak{G}(r, \tau)$ sei die Operation mit kleinster Vertikalkomponente. Angenommen, es gäbe eine Operation $\mathfrak{G}'(r', \tau')$ der Gruppe, für die nicht gilt: $\mathfrak{G}^n = \mathfrak{G}'$ (n ganz). Dann ist sicher $\tau' \geq \tau$, da τ nach Voraussetzung die kleinste vertikale Schraubungskomponente ist.

Für $\tau' \geq \tau$ muß sich τ' darstellen lassen in der Form $\tau' = (n + \alpha)\tau$, wo n ganz und $0 \leq \alpha < 1$.

Für $\alpha = 0$ ist die Operation

$$\mathfrak{G}^{-n} \cdot \mathfrak{G}' = \mathfrak{G}(r' - nr, \tau' - n\tau) = \mathfrak{G}(r' - nr, 0)$$

wieder eine reine Drehung, also Fall 1, da dann $\tau' = n\tau$, also $\tau' - n\tau = 0$.

Für $0 < \alpha < 1$ besitzt die Operation

$$\mathfrak{G}^{-n} \cdot \mathfrak{G}' = \mathfrak{G}(r' - nr, \tau' - n\tau) = \mathfrak{G}(r' - nr, \alpha\tau)$$

eine vertikale Komponente $\alpha\tau < \tau$, was der Voraussetzung widerspricht, daß τ die kleinste Vertikalkomponente sein sollte. Die Gruppen \mathfrak{G}_{rr}' (bzw. \mathfrak{D}_{rr}') sind also in diesem Fall als einfache rationale Schraubungen \mathfrak{G}_r (bzw. \mathfrak{D}_r) darstellbar. Dieser Fall tritt bei ihnen für $M, N = \text{rel. prim.}$ stets ein.

Damit ist bewiesen, daß die Gruppen \mathfrak{G}_{rr}' bzw. \mathfrak{D}_{rr}' stets entweder als \mathfrak{G}_r bzw. \mathfrak{D}_r oder als \mathfrak{G}_r^n bzw. \mathfrak{D}_r^n darstellbar sind.

Jerusalem, August 1934, Hebrew University.

Eingegangen den 25. August 1934.

Bücherbesprechungen.

Positive Korpuskularstrahlen. A. Verhalten von α -Strahlen beim Durchgang durch Materie von H. Pose. B. Kanalstrahlen und ihre Wechselwirkung mit Materie von R. Wierl \ddot{u} (Band 6, Abschnitt III des »Hand- und Jahrbuchs der chemischen Physik«, herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf), 295 S. mit 201 Abb. und 16 Tab. Broschiert RM. 28.—, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1933.

Es liegt hier eine in seinen beiden Teilen ebenso gründliche wie vielseitige, jeweils auf Originalarbeiten zurückgehende Darstellung von Gebieten, die sich zur Zeit noch, oder man kann auch sagen wieder, in voller Entwicklung befinden. Denn sowohl die natürlichen α -Teilchen der radioaktiven Substanzen als auch die als Kanalstrahlen schnell bewegten, in Entladungsrohren erzeugten, meistens positiv geladenen Materieteilchen bilden die wichtigsten Werkzeuge zu der im Mittelpunkt des Interesses stehenden künstlichen Zertrümmerung, Umwandlung und Aufbau von Atomen. Die große Bedeutung der Kanalstrahlen für die Naturforschung liegt außerdem auch darin, daß sie mit Hilfe der Massenspektroskopie zur Untersuchung der isotypen Bestandteile nichtradioaktiver Elemente dienen.

Sowohl die Kernphysik und Kernchemie als auch die Isotopie finden in der vorliegenden Monographie gebührende Berücksichtigung. Die Entdeckung der positiven Elektronen konnte in einem Nachtrag nur noch kurz erwähnt werden, dagegen findet sich die Auslösung von Neutronen durch α -Strahlen näher besprochen.

Auch mit Rücksicht auf die flüssige und übersichtliche Darstellung kann somit der vorliegende Teilband des groß angelegten Handbuchs der chemischen Physik nicht nur den Interessenten der Strahlungsforschung bestens empfohlen werden.

K. Fajans.

Autorenregister zu Band 89.

- Alexander, Ernst, 606—607.
 Aminoff, G. und Broomé, B., 80—85.
 Bachmatew, E., 575—586.
 Balarew, D., 268—281.
 Berek, M., 125—143, 144—155.
 Berg, W. F., 286—294, 587—593.
 Borchert, W. und Ehlers, J., 553—559.
 Brækken, H. und Scholten, W., 448—455.
 Brasseur, H. et Piérard, J., 24—31.
 Brockway, L. O., 434—441.
 Broomé, B., siehe Aminoff, G.
 Bruni, G. e Ferrari, A., 499—504.
 Buckley, H. E., 221—241, 410—415.
 Buerger, M. J., 195—220, 242—267.
 Choŭ, L., 519—521.
 Colby, M. Y. and Harper, J. P., 191.
 Corey, R. B., 10—17; siehe Wyckoff, R. W. G.
 Corey, R. B. and Pestrecov, K., 528.
 Corey, R. B. and Wyckoff, R. W. G., 469—476.
 Ehlers, J., siehe Borchert, W.
 Ehrenberg, W., 185—188.
 Ekstein, H. und Fahrenhorst, W., 525 bis 528.
 Fahrenhorst, W., siehe Ekstein, H.
 Ferrari, A., siehe Bruni, G.
 Goetz, Alexander, 310—326.
 Gossner, B. und Neff, H., 417—426.
 Hägg, G., 92—94.
 Harker, D., 175—181.
 Harper, J. P., siehe Colby, M. Y.
 Hendricks, St. B., 427—433.
 Hermann, C., 32—48.
 Hill, C. F., siehe Warren, B. E.
 James, R. W., 295—309.
 Jay, A. H., 282—285.
 Kalb, G., 18—23, 400—409.
 Krishnan, K. S. and Seshan, P. K., 538 bis 540.
 Kloster, A., siehe Vegard, L.
 Laves, F., 189—191.
 Leisen, E., 49—79.
 Meixner, H., 496—498.
 Neff, H., siehe Gossner, B.
 Neuhaus, A., 505—513.
 Niggli, P., 193—194.
 Nowacki, W., 85—88.
 Oelander, A., 89—92.
 Offner, F., 182—184.
 Orowan, E., 327—343.
 Pabst, A., 514—517.
 Pestrecov, K., siehe Corey, R. B.
 Piérard, J., siehe Brasseur, H.
 Renninger, M., 344—374.
 Robertson, J. M., 518.
 Sander, B., 97—124.
 Scholten, W., siehe Brækken, H.
 Schulze, G. E. R., 477—480.
 Seljakow, N. J. und Sows, E. I., 601 bis 606.
 Seshan, P. K., siehe Krishnan, K. S.
 Smekal, A., 386—399.
 Sows, E. I., siehe Seljakow, N. J.
 Straumanis, M., 487—493.
 Taylor, G. I., 375—385.
 Tertsch, H., 541—552, 594—600.
 Tokody, L., 416.
 Vavrinecz, G., 521—525.
 Vegard, L. und Kloster, A., 560—574.
 Warren, B. E. and Hill, C. F., 481—486.
 Wassiliew, K. W., siehe Wesselowski, W. S.
 Weil, R., 1—9.

- Wesselowski, W. S. und Wassiliew, K. W., 156—174, 494—496.
 Wyckoff, R. W. G. and Corey, R. B., 462—468.
 Wyckoff, R. W. G., siehe Corey, R. B. | Zachariasen, W. H., 442—447, 529—537.
 | Ziegler, G. E., 456—461.

**Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 89
besprochen worden sind.**

- Drucker, C., 95—96.
 Himmel, H. und Müller, K., 192.
 Koenig, O., 95—96.
 Kremann, R., 95—96.
 Lange, E., 95—96. | Pose, H., 608.
 | Tubandt, C., 95—96.
 | Wien-Harms, 95—96.
 | Wierl, R., 608.

Sachregister zu Band 89.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

A.

- Ag* 282—285.
AgNO₃ · 2NH₃ 528.
Al 383.
Al₂O₃ 202—203.
 Analcim 402—403.
 Antimonglanz 125—143.
 Apophyllit 405—406.
Au 383.
Au—Cu 560—574.

B.

- Be* 185—188.
BeF₂ 481—486.
Bi 202—204, 215, 242—252, 282—285.
 311—326.
Bi₂Te₂S 175—181.
Bi—Ti-Legierungen 89—92.
 Bleiglanz 202—207.

C.

- Calcit 125—143, 212—213, 541—552.
CaP(CN)₄ · 5H₂O 29—31.
 Cerussit 521—525.
 [(CH₃)₄N]₂SiF₆ 10—17.
 [(CH₃)₄NH₂]₂SnCl₆ 469—476.
 Cholesterylsalicylat 427—433.
 Chrysen 538—539.
Cu 383.

- Cu—Au* 560—574.
Cu₂FeSnS₄ 434—441.

D.

- Diphenyl 539—540.

E.

- Eisencarbid, neues 92—94.

F.

- Fe* 383.
FeAl₃ 575—586.
Fe₂C, 92—94.
 Fluoren 539—540.
 Fluorit 413—414.
 α-Follikelhormon 505—513.

G.

- Graphit 80—85, 156—174, 494—496.

H.

- Harnstoff 462—468.
H₂C₂O₄ · 2H₂O 442—447.
 Hämatit 125—143.
 Hauerit 182—184.
 Hessit 416.
 Hexamethylentetramin 462—468.
HfF₄ 477—480.
HgCl₂ 448—455.

K.

- Kalknatronfeldspäte 49—79.
 Kamazit 553—559.
 $KClO_3$ 232.
 $KClO_4$ 221, 233—235.
 $K_2C_2O_4$ 440—445.
 $K_2Cr_2O_7$ 237—238, 440—445.
 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 238—239.
 KH-Tartrat 440—445.
 KNO_3 224, 440—445.
 K_2SO_4 224, 238—239, 440—445.
 $K_2S_2O_8$ 529—537.

L.

- $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ 456—464.

M.

- N-Methyläther des Methyl-[2-oxynaphthyl-(l)-]ketoxims 519.
 N-Methyläther des o-Oxyacetophenonoxims 520.
 l-Methylephedrinbromhydrat $C_{11}H_{17}ON$
 $\cdot HBr$ 418—419.
 d, l-Methylephedrinbromhydrat
 $C_{11}H_{17}ON \cdot HBr$ 420—422.
 l-Methylephedrinchlorhydrat $C_{11}H_{17}ON$
 $\cdot HCl$ 417—418.
 d, l-Methylephedrinchlorhydrat $C_{11}H_{17}ON$
 $\cdot HCl$ 420.
 l-Methylephedrinjodhydrat $C_{11}H_{17}ON$
 $\cdot HJ$ 422—423.
 d, l-Methylephedrinjodhydrat $C_{11}H_{17}ON$
 $\cdot HJ$ 419.
 Mg 125—143, 487—493.
 MnS_2 182—184.
 Mn_2Si 189—191.

N.

- $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ 191.
 $(NH_4)_2SO_4$ 440—445.
 Naphthacen 538—539.

P.

- Phosphornickeleisen 553—559.
 Pikrat des N-Äthers des Methyl-[2-oxynaphthyl-(l)-]ketoxims 520—521.
 Pinoresinol $C_{30}H_{19}O_6$ 496—498.
 Pyrit 202—205, 403—405.

Q.

- Quarz 27—29, 202—205, 282—285, 406
 bis 409.

R.

- Resorcinol, $C_6H_6O_2$ 518.
 Rotnickelkies 125—143.

S.

- Spinell 237—238.
 Stannit 434—441.
 Steinsalz 286—294, 344—374, 383.
 Sulfohalit 514—517.

T.

- Tetradymit 175—181.
 Tl-Bi-Legierungen 89—92.

V.

- Vesuvian 18—23.

Z.

- Zinkblende 206.
 Zn 125—143, 198—202, 207—211, 216
 bis 217, 219.
 ZrF₄ 477—480.

Druck von August Pries - J. B. Hirschfeld in Leipzig

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden